This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

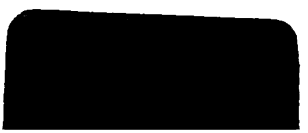
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

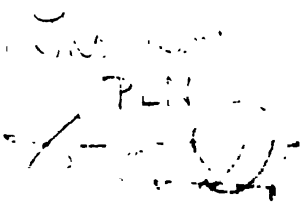
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.



PLN
Thomsen



THERMOCHEMISCHE

UNTERSUCHUNGEN

VON

JULIUS THOMSEN,

DR. PHIL. ET MED.
PROFESSOR DER CHEMIE AN DER UNIVERSITÄT UND DIRECTOR DER POLYTECHNISCHEN LEHRANSTALT ZU KOPENHAGEN.

---

3 ✓

DRITTER BAND.

WÄSSRIGE LÖSUNG UND HYDRATBILDUNG.

METALLE.

MIT SECHS TAFELN.

LEIPZIG,
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
1883. ✓

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Vorwort.

Im Anschluss an den zweiten Band, der meine Untersuchungen über die Metalloide enthält, wird der vorliegende dritte Band diejenigen über die Metalle enthalten. Um die Uebersicht über das sehr umfangreiche Material zu erleichtern, ist dieser Band in zwei Abtheilungen getheilt, von welchen die erste meine Untersuchungen über das Verhalten der Verbindungen zum Wasser umfasst, während die zweite Abtheilung die Fundamentalversuche über die Bildungswärme der Verbindungen der untersuchten 23 Metalle wiedergiebt. Die erste Abtheilung, in welcher mehr als 1000 calorimetrische Versuche mitgetheilt sind, zerfällt wieder in drei Abschnitte, von denen der erste meine bisher noch nicht publicirten Untersuchungen über die Verdünnungswärme wässriger Lösungen, der zweite diejenigen über die Hydratbildung und Constitution der wasserhaltigen Verbindungen der Metalle und der dritte die Untersuchung über die Lösungswärme der Körper enthält; die experimentellen Resultate eines jeden Abschnitts sind tabellarisch zusammengestellt und vom theoretischen Standpunkte aus discutirt. Die zweite Abtheilung dieses Bandes ist ebenfalls in drei Hauptabschnitte getheilt; in dem ersten finden sich die Specialuntersuchungen über die einzelnen Metalle, d. h. diejenigen Fundamentalversuche, welche erforderlich sind, um, mit Hülfe der in der ersten Abtheilung dieses Bandes sowie der schon im ersten Bande mitgetheilten Untersuchungen über die Neutralisationswärme, die Bildungswärme der Oxyde, Sulfurete, Chloride, Bromide, Jodide, Cyanide und Metallsalze berechnen zu können; auch in

diesem Abschnitte sind mehrere vorher nicht veröffentlichte Untersuchungen, wie diejenige über das Verhalten der Alkalien und alkalischen Erden zum Wasser, des Kadmiumoxyds zu den Haloidwasserstoffsäuren, sowie über die Bildungswärme der Cyanverbindungen von Kalium, Silber, Quecksilber, Kadmium und Zink. Der zweite Abschnitt enthält dann noch eine tabellarische Zusammenstellung sämmtlicher numerischen Resultate bezüglich der Bildungswärme der Verbindungen, und der dritte einen Rückblick auf die Affinitätsphänomene der Metalle.

Kopenhagen, November 1883.

Der Verfasser.

Inhalt

des dritten Bandes.

Erste Abtheilung.

Wässrige Lösung und Hydratbildung.

Seite

Einleitung 3

A. Untersuchungen über die Constitution wässriger Lösungen.

I. Theoretische Resultate der Untersuchung 6

1. Säuren und Alkalien 7
   a. Schwefelsäure 8
   b. Salpetersäure 9
   c. Orthophosphorsäure 10
   d. Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure 11
   e. Essigsäure 13
   f. Ameisensäure 15
   g. Weinsäure 15
   h. Kalihydrat, Natronhydrat und Ammoniak 16
   i. Constitution der untersuchten Lösungen 16
   k. Wahrscheinlicher Ursprung der Verdünnungswärme . 18

2. Amphid- und Haloidsalze 19
   a. Nitrate 20
   b. Sulfate 22
   c. Acetate 23
   d. Chloride 23
   e. Bromide und Jodide 25
   f. Carbonate 26
   g. Bisulfate 26
   h. Rückblick und Abschluss 28

3. Tabellarische Zusammenstellung der numerischen Resultate 34
   a. Lösungs- und Verdünnungswärme der Säuren . . . 34
   b. Verdünnungswärme der Amphid- und Haloidsalzlösungen 36

Seite

II. Experimentelle Untersuchungen über die Wärmetönung bei der Verdünnung wässriger Lösungen 39

1. Methode der Untersuchungen 39
2. Schwefelsäure 44
   a. Versuchsdaten (Versuch No. 1047—1108) 44
   b. Resultate der Untersuchung 53
3. Salpetersäure 57
   a. Versuchsdaten (Versuch No. 1109—1138) 57
   b. Resultate der Untersuchung 62
4. Orthophosphorsäure (Versuch No. 1139—1152) 66
5. Chlorwasserstoffsäure (Versuch No. 1153—1170) . . . 68
6. Bromwasserstoffsäure (Versuch No. 1171—1186) . . . 72
7. Jodwasserstoffsäure (Versuch No. 1187—1197) 75
8. Essigsäure (Versuch No. 1198—1219) 77
9. Ameisensäure (Versuch No. 1220—1227) 80
10. Weinsäure (Versuch No. 1228—1234) 81
11. Kalihydrat (Versuch No. 1235—1247) 82
12. Natronhydrat (Versuch No. 1248—1257) 84
13. Ammoniak (Versuch No. 1258—1263) 85
14. Sulfate (Versuch No. 1264—1292) 86
   a. Natriumsulfat 86
   b. Ammoniumsulfat 87
   c. Magnesiumsulfat 88
   d. Zinksulfat 89
   e. Mangansulfat 90
   f. Kupersulfat 90
15. Bisulfate (Versuch No. 1293—1321) 91
   a. Kaliumbisulfat 91
   b. Natriumbisulfat 93
   c. Ammoniumbisulfat 94
16. Nitrate (Versuch No. 1322—1382) 96
   a. Ammoniumnitrat 96
   b. Natriumnitrat 97
   c. Bleinitrat 98
   d. Strontiumnitrat 98
   e. Zinknitrat 99
   f. Magnesiumnitrat 100
   g. Mangannitrat 100
   h. Kupfernitrat 101
17. Acetate (Versuch No. 1383—1408) 102
   a. Ammoniumacetat 102

Seite
b. Kaliumacetat 103
c. Natriumacetat 103
d. Zinkacetat 104
18. Ammoniumtartrat (Versuch No. 1409—1416) 104
19. Carbonate (Versuch No. 1417—1435) 105
a. Kaliumcarbonat 105
b. Natriumcarbonat 106
c. Ammoniumbicarbonat 107
20. Haloidsalze (Versuch No. 1436—1490) 107
a. Natriumchlorid 108
b. Ammoniumchlorid 109
c. Calciumchlorid 109
d. Magnesiumchlorid 110
e. Zinkchlorid 111
f. Kupferchlorid 112
g. Nickelchlorid 113
h. Natriumjodid, Kaliumbromid und Kaliumcyanid . . 113

B. Untersuchungen über die Constitution wasserhaltiger Salze.

I. Experimenteller Theil 115
1. Pyrophosphorsaures Natron (Versuch No. 1491—1500) . 117
2. Phosphorsaures Natron (Versuch No. 1501—1510) . . . 119
3. Schwefelsaures Natron (Versuch No. 1511—1522) . . . 122
4. Kohlensaures Natron (Versuch No. 1523—1553) . . . 124
5. Kohlensaures Kali (Versuch No. 1554—1559) 129
6. Schwefelsaures Kadmiumoxyd (Versuch No. 1560—1565) 130
7. Schwefelsaure Magnesia (Versuch No. 1566—1599) . . 131
8. Schwefelsaures Zinkoxyd (Versuch No. 1600—1619) . . 137
9. Schwefelsaures Kupferoxyd (Versuch No. 1620—1635) . 140
10. Schwefelsaures Manganoxydul (Versuch No. 1636—1649) 142
11. Schwefelsaures Magnesiakali (Versuch No. 1650—1667) . 143
12. Schwefelsaures Zinkoxydkali (Versuch No. 1668—1681) . 147
13. Schwefelsaures Kupferoxydkali (Versuch No 1682—1695) 149
14. Schwefelsaures Manganoxydulkali (Vers. No. 1696—1705) 152
15. Natriumplatinchlorid (Versuch No. 1706—1720) 154
16. Chlorstrontium (Versuch No. 1721—1740) 156
17. Chlorcalcium (Versuch No. 1741—1754) 159
18. Chlorbaryum (Versuch No. 1755—1764) 160
19. Bromstrontium (Versuch No. 1765—1777) 162
20. Chlormagnesium (Versuch No. 1778—1788) 164

Seite

II. Zusammenstellung und Discussion der Resultate . 166
1. Salze mit 10 und 12 Molecülen Wasser 168
2. Salze mit 6, 4 und 2 Molecülen Wasser 171
3. Salze mit 7 und 5 Molecülen Wasser 175
4. Schwefelsaures Kadmiumoxyd und kohlensaures Kali . . 177

III. Tabellarische Zusammenstellung der Hydratations- und Lösungswärme der untersuchten Salze . . 179

C. Untersuchungen über die Lösungswärme der Haloid- und Amphidsalze, sowie einiger anderer Körper

I. Experimentelle Untersuchungen 183
1. Haloidsalze (Versuch No. 1799—1912) 184
2. Nitrate (Versuch No. 1913—1956) 188
3. Sulfate (Versuch No. 1957—1998) 189
4. Dithionate (Versuch No. 1999—2022) 191
5. Acetate (Versuch No. 2023—2036) 191
6. Einige andere Körper (Versuch No. 2037—2070) . . . 192

II. Tabellarische Zusammenstellung der Lösungswärme der Körper 193
1. Verbindungen zwischen Metalloiden 195
a. Gasförmige Körper 195
b. Flüssige Körper 195
c. Feste Verbindungen zwischen Metalloiden 196
2. Oxyde, Hydrate, Haloid- und Amphidsalze der Metalle . 197

III. Theoretische Betrachtungen über die Lösungswärme der Salze 204
1. Die Lösungswärme wasserfreier Salze 205
2. Die Lösungswärme wasserhaltiger Salze 208
3. Die Wärmetönung der Hydratbildung 209
4. Regelmässigkeiten in der Lösungswärme der Salze . . 211
5. Abhängigkeit der Lösungswärme vom Atomgewicht der Bestandtheile der Verbindung 213
6. Rückblick 215

Zweite Abtheilung.

Affinitätsphänomene der Metalle.

Seite

Einleitung 219

A. Specialuntersuchungen über die Metalle.

I. Lithium (Versuch No. 2071—2073) 222
1. Calorimetrische Methode 222
2. Zersetzung von Wasser durch Lithium 224
3. Berechnung der Bildungswärme der Lithiumverbindungen 225
4. Thermochemische Daten des Lithiums 227

II. Natrium (Versuch No. 2074—2082) 228
1. Zersetzung von Wasser durch Natrium 228
2. Lösungswärme des Natronhydrats 229
3. Berechnung der Bildungswärme der Natriumverbindungen 230
4. Thermochemische Daten des Natriums . . . 232

III. Kalium (Versuch No. 2083—2090) 233
1. Zersetzung von Wasser durch Kalium 233
2. Lösungswärme des Kalihydrats 234
3. Thermochemische Daten des Kaliums 235

IV. Aluminium (Versuch No. 2091—2094) 237
1. Zersetzung von Chlorwasserstoffsäure durch Aluminium 237
2. Thermochemische Daten des Aluminiums . . 240

V. Magnesium (Versuch No. 2095—2110) 241
1. Zersetzung von Chlorwasserstoffsäure durch Magnesium 241
2. Thermochemische Daten des Magnesiums . . 243

VI. Calcium (Versuch No. 2111—2118) 243
1. Zersetzung von Chlorwasserstoffsäure durch Calcium . 243
2. Bildungswärme der Haloidverbindungen des Calciums . 247
3. Lösungswärme und Hydratwärme des Calciumoxyds . 247
4. Lösungswärme und Hydratwärme des Calciumsulfats . 249
5. Bildungswärme des Calciumoxyds und dessen Hydrats . 250
6. Thermochemische Daten des Calciums 251

Seite

VII. Strontium (Versuch No. 2119—2126) 252

1. Zersetzung von Chlorwasserstoffsäure durch Strontium . 252
2. Bildungswärme der Haloidverbindungen 253
3. Lösungswärme des Strontiumoxyds und dessen Hydrate 253
4. Hydratwärme und Bildungswärme des Strontiumoxyds und dessen Hydrate 257
5. Thermochemische Daten des Strontiums . . . 258

VIII. Baryum (Versuch No. 2127—2135) 259

1. Lösungswärme und Hydratwärme des Baryumoxyds und dessen Hydrate 259
2. Bildungswärme des Baryumoxyds 263
3. Thermochemische Daten des Baryums . . . 266
   a. Bildungswärme der Baryumverbindungen 266
   b. Neutralisationswärme des Barythydrats 267

IX. Mangan (Versuch No. 2136—2138) 267

1. Zersetzung von Chlorwasserstoffsäure durch Mangan . 267
2. Berechnung der Bildungswärme der Oxyde des Mangans 269
3. Thermochemische Daten des Mangans 270

X. Zink (Versuch No. 2139—2142) 272

1. Zersetzung von Chlorwasserstoffsäure durch Zink . . 272
2. Aeltere Untersuchungen 273
3. Bildungswärme des Zinkoxyds und anderer Verbindungen des Zinks 274
4. Thermochemische Daten des Zinks 275

XI. Kadmium (Versuch No. 2143—2168) 276

1. Zersetzung von Chlorwasserstoffsäure durch Kadmium . 276
2. Bildungswärme des Kadmiumoxydhydrats 278
3. Neutralisationswärme des Kadmiumoxyds für Brom- und Jodwasserstoffsäure 279
4. Zersetzung von Chlor-, Brom- und Jodbaryum durch Schwefelsäure und Kadmiumsulfat 280
5. Zersetzung von Chlor-, Brom- und Jodbaryum durch Zink-, Kupfer- und Magnesiumsul at 282
6. Bildungswärme der Haloidverbindungen des Kadmiums 284
7. Thermochemische Daten des Kadmiums 284

Seite

XII. Eisen (Versuch No. 2169—2170) 285

1. Zersetzung von Chlorwasserstoffsäure durch Eisen . . 285
2. Bildungswärme der Chloride des Eisens 287
3. Bildungswärme der Oxydhydrate des Eisens 288
4. Aeltere Untersuchungen 289
5. Thermochemische Daten des Eisens 293

XIII. Kobalt und Nickel (Versuch No. 2171—2187) 294

1. Zersetzung von Chlorwasserstoffsäure durch Kobalt und Nickel 294
2. Bildung der Oxyde des Kobalts und Nickels 298
3. Charakteristik des Kobalts und Nickels 303
4. Thermochemische Daten des Kobalts 306
5. Thermochemische Daten des Nickels 307

XIV. Kupfer (Versuch No. 2188—2206) 308

1. Zersetzung von Kupfersulfat durch Eisen 308
2. Bildungswärme des Kupferoxyds 310
3. Bildungswärme des Kupferchlorids, des Bromids und des Jodids 310
4. Zersetzung von Kupferoxydul durch Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure 312
5. Zersetzung von Kupferoxydul durch Schwefelsäure . . 313
6. Oxydation von Kupferchlorür durch übermangansaures Kali 315
7. Reaction von Jodkalium auf schweflige Säure und Kupfersulfat in wässriger Lösung 317
8. Bildungswärme des Chlorürs, des Bromürs und des Jodürs des Kupfers 318
9. Thermochemische Daten des Kupfers 319

XV. Zinn (Versuch No. 2207—2223) 321

1. Lösungswärme des Zinnchlorids und des Kaliumzinnchlorids, sowie chemischer Charakter der wässrigen Lösungen derselben 321
2. Lösungswärme des Zinnchlorürs 322
3. Zersetzung von Zinnchlorür durch Natronhydrat . . . 324
4. Zersetzung von Zinnchlorür durch Zink 325
5. Thermochemische Daten des Zinns 327

XVI. Blei (Versuch No. 2224—2243) 328

1. Zersetzung von Bleiacetat durch Zink 328
2. Lösungswärme des Chlorids und des Bromids 329

Seite

3. Bildungswärme des Chlorids, Bromids und Jodids . . 331
4. Wärmetönung der Zersetzung der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure durch Bleioxyd 334
5. Blei als wasserzersetzendes Metall 335
6. Thermochemische Daten des Bleis 337

XVII. Thallium (Versuch 2244—2282) 338

1. Lösungswärme des Thalliumoxyduls und dessen Hydrats 339
2. Lösungswärme des Thalliumchlorürs 341
3. Neutralisationswärme des Thalliumoxyduls 344
4. Neutralisationswärme des Thalliumsesquioxyds. . . . 346
5. Bildungswärme des Thalliumoxyduls 347
6. Bildungswärme des Thalliumsesquioxyds 349
7. Bildungswärme des Chlorids, Bromids und Jodids . . 351
8. Thermochemische Daten des Thalliums. . . . 354

XVIII. Quecksilber (Versuch No. 2283—2313) 355

1. Plan der Untersuchung 355
2. Reduction der Quecksilberoxydullösung durch schweflige Säure 356
3. Zersetzung der Oxydullösung durch Natronhydrat . . 358
4. Zersetzung der Oxydullösung durch Chlor-, Brom- und Jodkalium 359
5. Bildungswärme des Chlorürs, Bromürs und Jodürs . . 360
6. Bildungswärme des Quecksilberchlorids 362
7. Bildungswärme des Quecksilberbromids 363
8. Reciproke Zersetzung der Chlor- und Bromverbindungen des Quecksilbers und des Kaliums 364
9. Bildungswärme des Quecksilberjodids 367
10. Bildungswärme der Haloidverbindungen des Quecksilbers 367
11. Bildungswärme des Quecksilberoxyds 369
12. Neutralisationswärme des Quecksilberoxyds und Zersetzung des Nitrats durch Chloride anderer Metalle in wässriger Lösung 371
13. Haloiddoppelsalze des Quecksilbers 373
14. Thermochemische Daten des Quecksilbers . . 376

XIX. Silber (Versuch No. 2314—2324) 377

1. Zersetzung von Silbernitratlösung durch Kupfer . . . 377
2. Zersetzung von Silbernitratlösung durch Chlor-, Brom- und Jodkalium 378
3. Lösungswärme des Silbersulfats 380
4. Thermochemische Daten des Silbers 381

Seite

XX. Gold (Versuch No. 2325—2350) 382

A. Darstellung und Eigenschaften der untersuchten Verbindungen 382

1. Golddoppelchlorid, $AuCl_3 . AuCl$ 383
2. Wasserfreies Goldchlorid, $AuCl_3$ 384
3. Krystallisirtes, wasserhaltiges Goldchlorid, $AuCl_3 . 2H_2O$ 385
4. Goldchlorür, AuCl 386
5. Golddoppelbromid, $AuBr_3 . AuBr$ 386
6. Wasserfreies Goldbromid, $AuBr_3$ 387
7. Bromwasserstoff-Goldbromid, $AuBr_4H . 5H_2O$ . . . 389
8. Goldbromür, AuBr 390
9. Goldoxydhydrat 391

B. Thermochemische Untersuchung der Verbindungen des Goldes 392

1. Verhalten der Wasserstoffsäuren zu den Haloidverbindungen des Goldes 392
2. Neutralisation des Goldoxyds 395
3. Bildungswärme des Goldoxydhydrats, des Goldchlorids und des Goldbromids 396
4. Allotrope Zustände des Goldes 398
5. Goldchlorür, Goldbromür und Goldjodür 401
6. Lösungswärme des Goldbromids 406
7. Wassergehalt des Chlorwasserstoff-Goldchlorids. . . . 407
8. Rückblick auf die Resultate 409
9. Thermochemische Daten des Goldes 411

XXI. Platin (Versuch No. 2351—2368) 413

A. Darstellung der untersuchten Körper . . . 413

1. Kaliumplatinchlorür 413
2. Platinchlorürwasserstoffsäure 415
3. Ammoniumplatinchlorür 416
4. Platinoxydulhydrat 416
5. Kaliumplatinbromür 417
6. Natriumplatinbromür 418

B. Thermochemische Untersuchung der Verbindungen des Platins 418

1. Platinchloridwasserstoffsäure 418
2. Lösungswärme des Kaliumplatinchlorids und Kaliumplatinbromids 420
3. Reduction von Natriumplatinchlorid durch Kupferchlorür zu Natriumplatinchlorür 422

Seite

4. Reaction von Brom auf Kaliumplatinbromür 423
5. Reduction der Platinverbindungen durch Kobalt . . . 425
6. Affinität des Platins für Sauerstoff 428
7. Thermochemische Daten des Platins 430

XXII. Palladium (Versuch No. 2369—2384). 431
1. Kaliumpalladiumchlorür 431
2. Palladiumjodür 433
3. Kaliumpalladiumchlorid 434
4. Palladiumoxydul- und Palladiumoxydhydrat 435
5. Palladiumchlorür 437
6. Thermochemische Daten des Palladiums . . . 438

XXIII. Kohlensaure Salze (Versuch No. 2385—2398) 439
1. Experimentelle Untersuchungen 439
2. Discussion der Resultate 443

XXIV. Schwefelmetalle (Versuch No. 2399—2430) 447
1. Bildungswärme der Sulfhydrate 447
2. Bildungswärme der in Wasser unlöslichen Schwefelmetalle 448
3. Resultate und theoretische Betrachtungen 454
4. Wärmetönung der Reaction des Schwefelwasserstoffs auf Metalllösungen 459
5. Magnesiumsulfhydrat und Zinksulfhydrat 463

XXV. Cyanmetalle (Versuch No. 2431—2447). 466
1. Kaliumcyanür 466
2. Silbercyanür 467
3. Quecksilbercyanür 470
4. Kadmiumcyanür 473
5. Zinkcyanür 474
6. Rückblick auf die Resultate 476

XXVI. Chemische Energie und elektromotorische Kraft galvanischer Combinationen 479
A. Messung der totalen, im Kreise des Daniell'schen Elementes durch den elektrischen Strom hervortretenden Wärmeentwicklung 482
a. Messung der galvanischen Wärmeentwicklung . . . 483
b. Messung der Stromeinheit in absoluten Einheiten . . 485
c. Elektromotorische Kraft des Daniell'schen Elements . 487

Seite

B. Chemische Energie und elektromotorische Kraft verschiedener galvanischer Combinationen 493
Aeltere Untersuchungen 500

B. Tabellarische Zusammenstellung der numerischen Resultate der Untersuchung über die Bildungswärme der Verbindungen der Metalle 504

Tabelle 1. Chlorverbindungen 506
„ 2. Bromverbindungen 509
„ 3. Jodverbindungen 509
„ 4. Metallhaloidwasserstoffsäuren 510
„ 5. Cyanverbindungen 512
„ 6. Oxyde und Oxydhydrate 512
„ 7. Schwefelmetalle 514
„ 8. Reaction gasförmiger Wasserstoffsäuren auf wasserfreie Oxyde 514
„ 9. Sulfate 516
„ 10. Nitrate 517
„ 11. Bildung von Sulfaten und Nitraten in wässriger Lösung 518
„ 12. Dithionate 519
„ 13. Carbonate 519
„ 14. Doppelsalze 520
„ 15. Zersetzung salpetersaurer Salze durch Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung 522

C. Rückblick auf die Affinitätsphänomene der Metalle.

I. Bildung und Zersetzung von Verbindungen der Metalle 525

1. Verhalten der Metalle zum Sauerstoff 525
2. Verhalten der Metalle zum Chlor 528
3. Verhalten der Metalle zum Brom und zum Jod . . . 533
4. Haloidwasserstoffverbindungen der Metalle 536
5. Verhalten der Metalle zum Schwefel 540
6. Zersetzung des Wassers, der Haloidwasserstoffe und der Säuren durch Metalle 542
   a. Wasser 542
   b. Chlorwasserstoff 544
   c. Brom- und Jodwasserstoff 545
   d. Schwefelsäure 547
   e. Salpetersäure 548

Seite

7. Metallische Niederschläge 549
8. Zersetzung von Oxyden durch Chlor und Kohlenstoff oder Kohlenoxyd 551
9. Zersetzungen durch erhöhte Temperatur 552

II. Aenderung der Affinität und der Wärmetönung mit dem Atomgewichte der Metalle 555

1. Verhalten der Magnesium-, Calcium-, Strontium- und Baryumverbindungen zum Wasser 555
2. Bildungswärme der Haloidverbindungen, der Nitrate, Sulfate und Oxyde derselben Metalle 561
3. Vergleichung des Bleioxyds mit den alkalischen Erden . 563
4. Verhalten der Lithium-, Natrium- und Kaliumverbindungen 564
5. Vergleichung des Thalliumoxyduls mit den Alkalien . . 566

Erste Abtheilung.

Wässrige Lösung und Hydratbildung.

Einleitung.

Viele Körper verbinden sich mit Wasser in festen Verhältnissen zu Hydraten, und meistens beobachtet man eine recht beträchtliche Wärmeentwicklung bei der Hydratisirung der Körper. Diese Wärmetönung kann verschiedenen Quellen ihren Ursprung verdanken, erstens kann eine namhafte Affinität zwischen dem Körper und dem Wasser befriedigt worden sein, zweitens kann eine Zersetzung des Körpers unter Wasseraufnahme eintreten, und endlich findet bei der Bildung fester Hydrate eine Aenderung des Aggregatzustandes des Wassers statt. Die totale Wärmetönung, welche bei der Verbindung eines Körpers mit flüssigem Wasser zu einem bestimmten Hydrate sich kundgiebt, wird die Hydratationswärme oder einfacher die Hydratwärme des Körpers genannt.

Bei grösseren Wassermengen kann der Körper sich in Wasser lösen; auch bei diesem Process wird eine Wärmetönung beobachtet, die, je nach der Natur des Körpers und des chemischen oder physikalischen Processes der Lösung, bald positiv, bald negativ ausfallen wird. Hier können auch wieder verschiedene Umstände zusammenwirken. Erstens tritt bei der Lösung fester Körper eine Aenderung des Aggregatzustandes ein, die besonders dann, wenn wasserreiche Verbindungen der Lösung unterworfen werden, einen beträchtlichen Einfluss auf die Wärmetönung ausübt; zweitens kann auch eine Zersetzung des zu lösenden Körpers erfolgen, und schliesslich kann die Accommodirung der Molecüle der Lösung zu einer möglichst gleichförmigen Flüssigkeit eine Energieänderung in Anspruch nehmen. Die totale Wärmetönung,

welche beim Lösen eines Körpers in einer gegebenen Wassermenge auftritt, wird die Lösungswärme des Körpers genannt.

Die Lösungswärme der Körper ändert sich mit der Menge des zur Lösung benutzten Wassers; denn man beobachtet stets eine Wärmetönung, wenn eine wässrige Lösung mit Wasser verdünnt wird, und zwar ist die Wärmetönung bald positiv und bald negativ. Die Lösungswärme ist demnach nur bei unveränderter Wassermenge eine constante Grösse. Diejenige Wärmemenge, welche durch Verdünnung einer wässrigen Lösung mit Wasser gebunden oder entbunden wird, nennt man die Verdünnungswärme der Lösung; sie ist sowohl von der Natur des gelösten Körpers als von der Wassermenge der Lösung und auch von derjenigen, mit welcher dieselbe verdünnt wird, abhängig.

Sowohl die Verdünnungswärme wässriger Lösungen, als die Lösungswärme und Hydratwärme ändern sich mit der Temperatur, und zwar wird die Aenderung gleich dem Unterschiede zwischen dem Wasserwerthe der reagirenden Bestandtheile und dem des entstehenden Products (vergl. Band 1, Seite 65 ff.). In den meisten Fällen ist die Aenderung der Wärmetönung in den drei besprochenen Processen eine positive Grösse, d. h. die Wärmetönung wächst mit der Temperatur, aber auch der entgegengesetzte Fall, eine Verminderung der Reactionswärme bei steigender Temperatur, ist für mehrere Reactionen nachgewiesen worden.

Die folgenden Abschnitte werden meine Untersuchungen über die Wärmephänomene der Hydratbildung, der Lösung und der Verdünnung enthalten; der Zweck dieser zahlreichen experimentellen Untersuchungen ist der, einen Beitrag zur Beantwortung der Frage bezüglich der Constitution der wässrigen Lösungen und der wasserhaltigen Verbindungen zu geben. Die Arbeit selbst zerfällt in drei Abschnitte, nämlich

1) Untersuchungen über die Constitution der wässrigen Lösungen; die wichtigste Grundlage der Untersuchungen bilden Bestimmungen der Verdünnungswärme zahlreicher wässriger Lösungen;
2) Untersuchungen über die Constitution der wasserhaltigen Salze und anderer Verbindungen, wesentlich auf die Hydratationswärme derselben gestützt, und

3) Untersuchungen über die Lösungswärme der Körper; diese letzten Untersuchungen liefern theils einen wichtigen Beitrag zur Beurtheilung der Constitution der wässrigen Lösungen und der wasserhaltigen Verbindungen, theils Material für die später folgenden Berechnungen der Bildungswärme fester Verbindungen, deren Wärmephänomene auf nassem Wege untersucht sind.

Auf den Einfluss der Temperatur auf diese Wärmetönungen werde ich in jedem der drei Hauptabschnitte näher eingehen; das Material dafür habe ich schon im ersten Bande Seite 25—94 grösstentheils gegeben; eine Anwendung desselben auf die zu besprechenden Erscheinungen dürfte aber zur Beantwortung der vorliegenden Fragen beitragen können.

A. Untersuchungen über die Constitution wässriger Lösungen.

I.

Theoretische Resultate der Untersuchung.

Der zweite Abschnitt dieser Abhandlung enthält die mehr als 400 calorimetrische Versuche umfassende experimentelle Untersuchung über die Verdünnungswärme wässriger Lösungen, deren direkte Resultate ich hier, sofern sie zur Beleuchtung der Frage über die wahrscheinliche Constitution der wässrigen Lösungen beitragen können, näher besprechen werde. Die Versuche geben die Verdünnungswärme folgender Körper oder Lösungen derselben, meistens von der stärksten Concentration bei gewöhnlicher Temperatur an bis zu 200, 400 oder 800 Molecülen Wasser auf 1 Molecül des Körpers, je nach der Natur desselben.

Säuren und Alkalien.

Schwefelsäure	Ameisensäure	Jodwasserstoffsäure
Salpetersäure	Weinsäure	Kalihydrat
Phosphorsäure	Chlorwasserstoffsäure	Natronhydrat
Essigsäure	Bromwasserstoffsäure	Ammoniak

Amphidsalze.

Natriumsulfat	Mangansulfat
Ammoniumsulfat	Kupfersulfat
Magnesiumsulfat	——
Zinksulfat	Kaliumbisulfat

Natriumbisulfat	Kaliumacetat
Ammoniumbisulfat.	Natriumacetat
——	Ammoniumacetat
Natriumnitrat	Zinkacetat
Ammoniumnitrat	Kaliumcarbonat
Strontiumnitrat	Natriumcarbonat
Bleinitrat	Ammoniumbicarbonat
Magnesiumnitrat	
Manganonitrat	Ammoniumtartrat
Zinknitrat	
Kupfernitrat	

Haloidsalze.

Natriumchlorid	Kupferchlorid
Ammoniumchlorid	——
Calciumchlorid	Kaliumbromid
Magnesiumchlorid	Natriumjodid
Zinkchlorid	Kaliumcyanid.
Nickelchlorid	

In der Specialuntersuchung über diese vielen Körper habe ich für jeden eine Tabelle mitgetheilt, welche alle einzelnen Werthe der Untersuchung enthält; hier will ich nur die Resultate erst gruppenweise betrachten und dann dieselben von einem gemeinschaftlichen Gesichtspunkte aus discutiren.

1. Säuren und Alkalien.

Die tägliche Beobachtung zeigt, dass sowohl beim Lösen der stärkeren Säuren und der Alkalien in Wasser, als bei der Verdünnung ihrer Lösungen eine Wärmeentwicklung stattfindet, die in vielen Fällen sehr beträchtlich ist; man darf aber daraus doch nicht den Schluss ziehen, dass solche Processe in allen Fällen von einer Wärmeentwicklung begleitet sein müssten. Im Gegentheil giebt es Säuren, bei denen die Lösung in Wasser, sowie die Verdünnung der Lösung von einer Wärmeabsorption begleitet ist; auch beobachtet man, dass Körper, deren Lösungen für gewisse Concentrationen eine positive Verdünnungswärme, für andere eine negative besitzen. Es liegt nun offenbar auf der Hand anzunehmen, dass in den Fällen starker Wärmeentwicklung dieselbe

einer Verbindung der Körper mit Wasser, d. h. einer Hydratbildung entspringt. Die erste Frage, deren Beantwortung sich aufdrängt, wird also sein:

Deutet die Wärmetönung beim Lösen der Säuren oder Alkalien in Wasser, sowie die Verdünnungswärme dieser Lösungen, auf das Vorhandensein bestimmter Hydrate in den wässrigen Lösungen?

Zur Beantwortung dieser Frage wollen wir erst das Verhalten der untersuchten Körper einzeln ins Auge fassen.

a. Schwefelsäure.

Aus den unten folgenden Versuchen, Nr. 1047 bis 1108, geht hervor, dass beim Mischen des flüssigen Hydrats, H_2SO_4, mit Wasser eine Wärmeentwicklung stattfindet, die für das erste Molecül Wasser 6379^c, für das zweite 3039^c, für das dritte 1719^c beträgt, und so fortwährend mit der Wassermenge wächst, bis sie für 1599 Molecüle Wasser im Ganzen 17 857^c erreicht; aber das Maximum der Wärmeentwicklung scheint bei dieser starken Verdünnung, über welche hinaus die Untersuchung sich nicht ausdehnen liess, noch nicht erreicht zu sein. Eine graphische Darstellung dieser Erscheinungen ist auf Tafel I gegeben, und zwar bezeichnen die Abscissen die Anzahl Wassermolecüle, welche mit einem Molecül der Säure gemischt wird, und die Ordinaten die entsprechende Wärmetönung bei etwa 18° C. Die Curve AB giebt nun die Wärmetönung bis zu 20 Mol. Wasser auf ein Molecül Schwefelsäure SO_4H_2, wobei die beobachteten Wärmetönungen für 1, 2, 3, 5, 9 und 19 Mol. Wasser die festen Punkte der Curve AB bilden. (Die Verdünnungswärme von 20 bis 200 Mol. Wasser ist durch die Curve ab mit verjüngten Abscissen gegeben.) Man sieht, dass die festen Punkte sich durch eine regelmässig gekrümmte Linie verbinden lassen und dass durchaus keine Andeutung irgend einer Unregelmässigkeit, welche auf die Bildung bestimmter Hydrate deuten könnte, zu beobachten ist. Eine genauere Betrachtung zeigt, dass die Curve AB sehr genau mit einer durch den Anfangspunkt des Coordinatensystems gehenden rechtwinkligen Hyperbel zusammenfällt und der Formel

$$y = \frac{x \,.\, 17860^c}{x + 1{,}7983} = (SO^4H^2,\ xH^2O) \quad \ldots\ldots\ (1)$$

entspricht. Die folgende Tabelle enthält zur Vergleichung sowohl die experimentellen wie die aus der Formel berechneten Werthe.

r	$(S O^4 H^2, x H^2O)$		Unterschied
	Experimentelles Resultat	Nach der Formel (1) berechnet	
1	6379^c	6382^c	— 3^c
2	9418	9404	+ 14
3	11137	11167	— 30
5	13108	13135	— 27
9	14952	14886	+ 66
19	16256	16315	— 59
1599	17857	17840	+ 17

Man sieht, dass die Abweichungen sehr gering sind, und zwar bald positiv, bald negativ. Es unterliegt also keinem Zweifel, dass die Wärmetönung bei der Verdünnung der flüssigen Schwefelsäure mit Wasser eine continuirliche Function der benutzten Wassermenge ist und die Annahme bestimmter Hydrate in der Lösung durchaus ausschliesst.

Da die Verdünnungswärme, wie ich sie auf experimentellem Wege gefunden habe, mit derjenigen, welche aus der einfachen Formel (1) berechnet ist, so gut übereinstimmt, könnte man zu der Annahme geneigt sein, dass die besprochene Formel ein genauer Ausdruck für die Verdünnungswärme für alle Verdünnungsgrade sein würde; nun zeigt sich aber, dass von 20 bis etwa 1000 Mol. Wasser die thatsächliche Wärmetönung etwas geringer ausfällt als sie nach der Formel sein würde; dieser Unterschied erreicht ein Maximum für etwa 100 Mol. Wasser und beträgt dann 4 Procent; für 800 Mol. Wasser ist der Unterschied nur 1 Procent und verschwindet hier nach stärkerer Verdünnung ganz, wie die Tabelle für 1599 Mol. Wasser zeigt (vergl. auch die Specialuntersuchung Seite 44 ff.). Wir kommen unten auf diese Erscheinung zurück.

b. Salpetersäure.

Diese Säure bietet ähnliche Erscheinungen wie die Schwefelsäure. Die Verdünnungswärme habe ich bis auf 320 Mol. Wasser auf

1 Mol. Salpetersäure, NO_3H, verfolgt (Versuch Nr. 1109 bis1138). Bis zu 5 Mol. Wasser auf 1 Mol. der Säure folgt die Wärmetönung sehr genau aus der Formel

$$y = \frac{x \cdot 8974^c}{x + 1{,}737} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

Die experimentell nachgewiesene, sowie die berechnete Wärmetönung enthält die folgende Tabelle.

x	(NO^3H, xH^2O)		Unterschied
	Experimentelles Resultat	Aus der Formel (2) berechnet	
0,5	2005c	2008c	— 3c
1,0	3285	3285	0
1,5	4160	4160	0
2,0	—	4808	
2,5	5276	5301	— 25
3	5710	5690	+ 20
4	—	6266	
5	6665	6668	— 3

Die Uebereinstimmung ist sehr befriedigend. Ueber 5 Mol. Wasser hinaus wird aber die thatsächliche Wärmetönung geringer als die berechnete; für 20 Mol. Wasser ist sie 7458, und bei noch stärkerer Verdünnung ändert sich die Wärmetönung nur sehr wenig, sodass sie für 320 Mol. Wasser 7493c ausmacht (siehe übrigens die Specialuntersuchung Seite 57 ff.).

Die Verdünnungswärme der Salpetersäure ist auf Tafel I durch die Linie *AC* graphisch dargestellt. Sowohl die Form der Linie *AC*, als die oben stehende Tabelle zeigt eine völlig continuirliche Function von 0 bis 5 Mol. Wasser; auch hier lässt sich durchaus keine Spur von Unregelmässigkeiten, die auf Hydratbildungen in der Lösung deuten könnten, beobachten.

c. Phosphorsäure.

Die unten folgenden Versuche Nr. 1139 bis 1152 geben die Verdünnungswärme der Orthophosphorsäure; die flüssige Säure, PO_4H_3, wurde mit 1 bis 200 Molecüle Wasser versetzt. Die Wärmetönungen sind auf der Tafel I durch die Linie *AD* dargestellt und zwar für 0 bis 20 Mol. Wasser auf 1 Mol. PO_4H_3.

Die Wärmeentwicklung steigt regelmässig, anfangs stark, später schwächer und wächst fortwährend mit der Wassermenge, so weit die Versuche sich erstrecken; für 200 Mol. Wasser beträgt sie 5355^c, aber auch hier zeigt der Gang der Wärmetönung keine Spur von Hydratbildungen in der Lösung.

d. Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure.

Die Verdünnungswärme der Chlorwasserstofflösungen von 2,62 bis 200 Mol. Wasser auf 1 Mol. HCl folgt einem ähnlichem Gesetze, wie diejenige der Schwefelsäure und der Salpetersäure. Schreibt man die oben besprochene Formel in der Gestalt

$$R_n = \frac{n \cdot C}{n+r} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

in welcher R_n die Verdünnungswärme der Säure, n die Anzahl der Molecüle Wasser, mit welchem ein Mol. der Säure verdünnt wird, ferner C und r zwei Constanten, die von der Natur der Säure abhängig sind, bezeichnen, so muss, wenn eine n Molecüle Wasser enthaltende Säure mit ferneren m Mol. Wasser verdünnt wird, die Wärmetönung durch die weitere Formel

$$R_{n+m} - R_n = \left(\frac{n+m}{n+m+r} - \frac{n}{n+r}\right) C = \left(\frac{r}{n+r} - \frac{r}{n+m+r}\right) C \quad (4)$$

ausgedrückt sein; und für eine sehr starke Verdünnung, d. h. für einen übergrossen Werth von m, nähert sich die Verdünnungswärme dem Werthe $\frac{rC}{n+r}$. Nun zeigen aber die Versuche mit der Chlorwasserstoffsäure, dass die Wärmetönung in diesem Falle sehr nahe der ursprünglichen Wassermenge der Säure umgekehrt proportional ist, oder für die Säure $HCl \cdot n' H_2O$ durch die Formel $\frac{C'}{n'}$ ausgedrückt werden kann. Diese beiden Ausdrücke werden aber nur dann identisch, wenn n kleiner als n' ist, d. h. wenn ein Theil der urspünglichen Wassermenge, n', nicht als Wasser zugegen ist, sondern mit der Säure ein Hydrat bildet. Aus meinen Untersuchungen im Band II, Seite 430ff. folgt, dass die wässrige Lösung des Chlorwasserstoffs sehr wahrscheinlich ein Hydrat von der Zusammensetzung $HCl + H_2O$, d. h. die einbasische Säure $H_2Cl \cdot OH$ enthält; unter dieser Annahme wird $n = n' - 1$, und die beiden Ausdrücke $\frac{rC}{n+r}$

und $\frac{C}{n'}$ werden alsdann identisch, wenn die Constante $r = 1$ gegesetzt wird. Die Wärmetönung bei der Verdünnung der Säure, $HCl \cdot n' H_2O$ mit m Mol. Wasser wird dann

$$R = \left(\frac{1}{n'} - \frac{1}{n'+m}\right) 11980^c = (ClH . n\,H^2O, m\,H^2O) \quad (5)$$

indem der Werth der Constante C nach den Versuchen sich zu 11980^c herausstellt. Wie die unten folgende Tabelle zeigt, wird die Uebereinstimmung der berechneten Werthe mit den Resultaten der Versuche eine sehr befriedigende (vergl. Vers. No. 1153—70).

$(HCl . n' H^2O, m H^2O)$

n'	$n' + m$	Versuch	Formel	Unterschied	Temperatur
2,618	51,1	4285^c	4343^c	— 58^c	
2,618	91,7	4372	4456	— 84	14,8° C.
2,672	56,6	4272	4271	+ 1	
3,206	71,2	3587	3569	+ 18	16,0 C.
3,206	61,3	3545	3541	+ 4	
3,535	74,1	3296	3228	+ 68	18,0 C.
3,535	85,6	3320	3249	+ 71	
5,023	51,8	2157	2144	+ 13	18,6 C.
5,023	49,7	2153	2154	— 1	
10	50	925	956	— 31	
25	50	213	240	— 27	18,4 C.
50	100	116	120	— 4	
50	200	196	180	+ 16	

Diese Uebereinstimmung macht es sehr wahrscheinlich, dass die wässrige Lösung des Chlorwasserstoffs das Hydrat oder die einbasische Säure, $H_2Cl . OH$, enthält. Soweit die Versuche sich erstrecken, d. h. von 2,6 bis 200 Mol. Wasser, findet man sonst keine Andeutung irgend einer anderen Hydratbildung in der Lösung, denn die Wärmetönung ist immer eine continuirliche Function der Wassermenge. Wenn die Formel (5) bis auf ein Molecül Wasser giltig wäre, was sehr wahrscheinlich ist, so müsste die Verdünnungswärme von 1 bis 300 Mol. Wasser 11940^c betragen; nun ist aber die Absorptionswärme für 1 Mol. Chlorwasserstoff bei 300 Mol. Wasser 17314 (Band II, Seite 18), folglich würde

die Bildung des flüssigen Hydrats $HCl + H_2O$ aus Chlorwasserstoffgas und 1 Mol. Wasser 5376° betragen. Nun nähert sich dieser Werth sehr der Condensationswärme für 1 Molecül der gasförmigen Körper, wie Kohlensäure, schweflige Säure und Schwefelwasserstoff; man wird demnach geneigt sein anzunehmen, dass sie angenähert auch diejenige des Chlorwasserstoffs sein wird, und dass demnach die Vereinigung des condensirten Chlorwasserstoffs mit 1 Mol. Wasser nur mit geringer Wärmetönung stattfindet, wodurch dann die starke Dissociation der concentrirten Lösung desselben eine genügende Erklärung findet.

Die Curve *AB* der Tafel II zeigt die Absorptionswärme des gasförmigen Chlorwasserstoffs bis zu 20 Mol. Wasser, man sieht, dass dieselbe eine continuirliche, hyperbolische Function darstellt. Die beiden anderen Curven, *AC* und *AD*, geben die Absorptionswärme für Brom- und Jodwasserstoff bis 20 Mol. Wasser; dass hier ein ganz ähnliches Verhalten stattfindet, ist wohl zweifellos; doch entsprechen die Werthe nicht genau der oben benutzten einfachen Formel 5 (vergl. Versuche Nr. 1171—1197).

e. Essigsäure.

Höchst eigenthümlich sind die Wärmephänomene bei der Verdünnung der Essigsäure mit Wasser, wie sie aus den Versuchen Nr. 1198—1219 hervorgehen, und die in der gewöhnlichen Weise auf Tafel III graphisch dargestellt sind. Die Linie *AB*, Fig. 4, giebt die Verdünnungswärme bis zu 20 Mol. Wasser auf 1 Mol. flüssige Säure, $C_2H_4O_2$, die Linie *A'B'*, Fig. 5, diejenige bis zu 200 Mol. Wasser mit 10fach verkleinerten Abscissen. Ein Blick auf die Tafel zeigt, dass die Verdünnung der Essigsäure mit Wasser anfangs von einer Wärmeabsorption begleitet ist, die ihr Maximum (— 165°) für 1,5 Mol. Wasser auf 1 Mol. flüssiges Hydrat, $C_2H_4O_2$, erreicht und sich bis 8 Mol. Wasser fortsetzt; für grössere Wassermengen als 8 Molecüle tritt aber eine Wärmeentwicklung hervor, die bei 200 Mol. Wasser noch nicht das Maximum erreicht hat; die Wärmetönung für diese Wassermenge ist 375°. Die Säurelösung $C_2H_4O_2 . {}^3/_2 H_2O$ wird also bei der Verdünnung bis auf 200 Mol. Wasser eine Wärmeentwicklung von 540° geben, während die Säure $C_2H_4O_2$ selbst nur 375° giebt. Die Annahme

einer Hydratbildung als Ursache dieser Erscheinungen würde im höchsten Grade unnatürlich sein; denn dieselbe sollte alsdann bei unverändertem Aggregatzustande für geringe Wassermenge eine Absorption, für grössere eine Entwicklung von Wärme zu Folge haben; auch scheint aus den Beobachtungen für 0,5, 1, 1,5 und 2 Molecülen Wasser ein continuirlicher Gang der Curve AB hervorzugehen, was sich nicht leicht mit einer Hydratbildung vereinigen lässt. Freilich zeigt die Erfahrung, dass das specifische Gewicht der Essigsäurelösungen bei etwa 1 Mol. Wasser ein Maximum hat, und man könnte geneigt sein anzunehmen, dass dadurch das Dasein eines Hydrats sich kundgebe. Bei näherer Betrachtung wird jedoch eine solche Annahme unhaltbar. Das Volumen der Essigsäure, $C_2H_4O_2$, bei 20° beträgt nach M. A. v. Reiss (Wied. Ann. (2) 10, 295) 57,30 Cubikcentimeter für 1 Molecül, wenn 1 Atom Wasserstoff gleich 1 Gramm gesetzt wird; wenn 1 Mol. dieser Säure mit Wasser gemischt wird, so findet eine Contraction der Volumina statt, und zwar

für	0,5	1	2	3	4	8	Mol. Wasser
	1,52	2,26	3,11	3,59	3,97	4,27	Cubikcentimeter

Nun pflegt, nach den Untersuchungen Ostwalds, einer Contraction eine Wärmeentwicklung zu entsprechen; aber hier beobachten wir eine Wärmeabsorption, die ihr Maximum für 1,5 Mol. Wasser hat, während sie für 8 Mol. Wasser auf Null herabgeht, und für grössere Wassermengen positiv wird, während die Contraction sich allmählich einem Maximum, etwa 4,8 Cubikcentimeter, nähert.

Die Contraction scheint eine sehr einfache Function der Wassermenge zu sein; wenigstens lassen sich die aus den beobachteten specifischen Gewichten folgenden Contractionen sehr nahe durch die Formel

$$r = \frac{n \cdot 4{,}8}{n + 1{,}1} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

ausdrücken, wo n die Anzahl Wassermolecüle auf 1 Mol. $C_2H_4O_2$ bezeichnet. Die Contraction wird nämlich

	für	0,5	1	2	3	4	8	Mol. Wasser
nach der Formel		1,50	2,28	3,10	3,51	3,76	4,22	Cubikcentimeter.
aus d. sp. Gew.		1,52	2,26	3,11	3,59	3,97	4,27	„

Nur für 4 Molecüle Wasser ist eine beträchtlichere Abweichung, höchst wahrscheinlich durch eine Ungenauigkeit des angegebenen specifischen Gewichts bewirkt. Da nun das specifische Gewicht aus dem Moleculargewichte und dem Molecularvolumen hervorgeht, oder für 20° durch die Formel

$$s = \frac{60 + 18n}{57{,}30 + 18 \,.\, 1{,}0018 \,.\, n - \frac{n \,.\, 4{,}8}{n + 1{,}1}} = \frac{\text{Gewicht}}{\text{Volumen}} \quad \ldots \quad (7)$$

ausgedrückt ist, so wird dasselbe eine complicirte Function von n oder der Anzahl Wassermolecüle, mit welcher die Säure verdünnt ist. Durch Differentiation findet man ein Maximum des specifischen Gewichtes für n gleich 1,02, d. h. für die 1,02 Mol. Wasser haltende Säure, was mit der Beobachtung übereinstimmt; dieses Maximum ist aber ein ganz zufälliges und steht mit der Constitution der Lösung in keinem Zusammenhang. Die gesetzmässige Contraction (Formel 6) ist das wesentlichste Moment, und da dieselbe in die Formel für das specifische Gewicht eingeht, so bewirkt sie das Eintreten eines Maximums.

f. Ameisensäure.

Merkwürdigerweise zeigt die Ameisensäure ein ganz anderes Verhalten als die Essigsäure; ein Blick auf die Curve AC und $A'C$ der Tafel III lässt den Unterschied erkennen. Während Essigsäure eine Wärmeabsorption bei der Verdünnung mit bis zu 8 Molecülen Wasser zeigte, findet eine solche bei der Ameisensäure nicht statt; im Gegentheil giebt diese mit 0,5 Molecüle Wasser eine Wärmeentwicklung von 124°, mit 1 Molecül Wasser 172°, und damit ist das Maximum der Wärmeentwicklung erreicht; eine weitere Verdünnung mit Wasser giebt erst eine schwache Wärmeabsorption, später eine schwache Wärmeentwicklung (siehe die Versuchsdaten No. 1220—27).

g. Weinsäure.

Die Verdünnungswärme der Weinsäure habe ich für Lösungen mit 6 bis zu 200 Molecülen Wasser untersucht; die Säure zeigt eine mit der Wassermenge wachsende Wärmeabsorption, die auf der Tafel III Fig. 6 durch die Linie AD dargestellt ist und eine continuirliche Function der Wassermenge zu sein scheint.

h. Kalihydrat, Natronhydrat und Ammoniak.

Die Verdünnungswärmen dieser Lösungen sind auf der Tafel II graphisch dargestellt, und zwar geben die Linien AE und AF der Fig. 3 die Verdünnungswärme der 3 Molecüle Wasser enthaltenden Lösungen von Kali- und Natronhydrat, wenn dieselben bis auf 20 Mol. Wasser verdünnt werden, während die Linien $A'E$ und $A'F$ der Fig. 2 für verkleinerte Abscissen die Wärmetönung bei der Verdünnung bis zu 200 Molecülen Wasser zeigen. Aus einer Betrachtung dieser Linien, sowie auch der speciellen Versuchsdaten (Versuch No. 1235—57) folgt, dass die Lösungen mit 3 Molecülen Wasser bei der Verdünnung mit Wasser eine Wärmemenge entwickeln, die mit der Wassermenge regelmässig wächst, bis die letztere 20 Molecüle beträgt; von da an zeigt sich aber ein Unterschied zwischen Kalihydrat und Natronhydrat. Während die Verdünnungswärme für Kalihydratlösungen fortwährend mit der Wassermenge von 20 bis 200 Molecüle, wenn auch nur in schwachem Grade, wächst (von 2678° bis 2751°), hat die Verdünnungswärme der Natronhydratlösungen ihr Maximum bei 20 Molecüle Wasser erreicht, und bei stärkerer Verdünnung wird dieselbe geringer (geht von 3283° für 20 Mol. Wasser auf 2940° für 200 Mol. Wasser herunter; 20 Mol. oder mehr Wasser enthaltenden Natronhydratlösungen geben also stets Wärmeabsorption bei der Verdünnung mit Wasser. Schwerlich wird man im Verlauf der die Verdünnungswärme dieser Lösungen angebenden Curven eine Andeutung für eine bestimmte Hydratbildung in der Lösung finden.

Während die Verdünnungswärme der Alkalilösungen recht beträchtlich ist, hat dagegen Ammoniakwasser beim Verdünnen nur eine höchst geringe Wärmeentwicklung aufzuweisen (vgl. Versuch No. 1258—63); eine 3,2 Molecüle Wasser enthaltende Lösung gab, bis auf 50 Mol. Wasser verdünnt, nur 380°; die Linie AG der Tafel II Fig. 3 zeigt die Verdünnungswärme des Ammoniaks mit derjenigen des Kali- und Natronhydrats zusammengestellt.

i. Constitution der untersuchten Lösungen der Säuren und Alkalien.

Wir hatten uns oben die Aufgabe gestellt zu untersuchen, ob aus der Lösungs- und Verdünnungswärme der Säuren und

Alkalien die Existenz bestimmter Hydrate in der Lösung sich kundgiebt. Zu diesem Zwecke sind Schwefelsäure, Salpetersäure, Orthophosphorsäure, Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure, Essigsäure, Ameisensäure und Weinsäure, Kalihydrat, Natronhydrat und Ammoniak untersucht worden, und die Verdünnungswärmeder Lösungen dieser Körper von dem stärksten Concentrationsgrade bis zur grössten Verdünnung bestimmt. In allen diesen Fällen zeigte die Verdünnungswärme eine allmähliche Aenderung, bald in positiver, bald in negativer Richtung, wenn die Wassermenge der Lösungen vermehrt wurde, ohne dass irgendwo solche Aenderungen beobachtet wurden, die auf eine chemische Reaction, wie eine Hydratbildung, deuten könnten.

Von den untersuchten Körpern wurde Schwefelsäure, Salpetersäure, Orthophosphorsäure, Essigsäure und Ameisensäure im ganzen Intervall vom normalen Hydrate, H_2SO_4, HNO_3, H_3PO_4, $C_2H_4O_2$ und CH_2O_2, bis zu den sehr stark verdünnten, 200 bis 1600 Molecüle Wasser enthaltenden Lösungen untersucht, ohne dass eine Andeutung eines anderen Hydrats sich hätte erkennen lassen; folglich sind die genannten Säuren als normale Hydrate in der wässrigen Lösung zugegen.

Die concentrirtesten Lösungen von Kali- und Natronhydrat, die untersucht werden konnten, enthielten 3 Mol. Wasser, diejenige der Weinsäure 6 Molecüle Wasser auf ein Molecül; die Verdünnungswärme dieser Lösungen bot ebenfalls kein Kennzeichen irgend einer Hydratbildung.

Die stärksten Lösungen der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure enthielten 2,2 bis 2,8 Molecüle Wasser auf 1 Molecül des Körpers; die Verdünnungswärme derselben zeigt ebenfalls, dass die Verdünnung derselben keine Hydratbildung hervorruft. Dagegen deutet das genaue Studium der Verdünnungswärme der Chlorwasserstoffsäure darauf hin, dass in der concentrirten Lösung schon ein Hydrat, $HCl + H_2O$, enthalten sei, und dass die Bildung desselben aus condensirtem Chlorwasserstoff und Wasser ohne merkliche Wärmetönung stattfindet, wodurch also auch seine geringe Stabilität sich erklären lässt. Ein Hydrat von ähnlicher Zusammensetzung scheint auch in der concentrirten Brom- und Jodwasserstoffsäure zugegen zu sein.

Die Untersuchung führt also zu dem Resultate, dass in der wässrigen Lösung nur ein Hydrat des gelösten Körpers sich befindet, und zwar soweit die Untersuchung reicht, nur das normale Hydrat derselben. So enthält demnach die schwefelsaure Lösung nur die Verbindung H_2SO_4, man mag diese oder die krystallisirende Verbindung $H_2SO_4 + H_2O$ in Wasser lösen; letztere existirt demnach nur als fester Körper.

k. Wahrscheinlicher Ursprung der Verdünnungswärme.

Da die Wärmetönung bei der Verdünnung wässriger Lösungen nach den vorliegenden Untersuchungen nicht von einer Hydratbildung herrühren kann, und demnach überhaupt kein chemischer Process stattfindet, so muss die Wärmetönung einen physikalischen Ursprung haben, d. h. die Wärmetönung entsteht nicht aus einer Aenderung in der Zusammensetzung der Molecüle, sondern in dem Bewegungszustande u. dgl. derselben (vergl. Band I Seite 1). Die Erscheinung ist höchst wahrscheinlich dieselbe überall da, wo flüssige Körper sich gegenseitig lösen, ohne chemisch auf einander zu reagiren, umfasst also die Wärmetönung beim Mischen sowohl von Schwefelsäure als Alkohol oder Glycerin mit Wasser; wie auch diejenige beim Lösen von Alkohol, Aether, Essigsäure in Chloroform u. s. w. Eine Erklärung dieser Wärmephänomene suchen wir in Folgendem.

Wenn zwei Flüssigkeiten sich gegenseitig lösen, so entsteht eine homogene Flüssigkeit, deren Bestandtheile kein Bestreben zeigen, sich von einander zu trennen, während beim Mischen von Flüssigkeiten, die sich nicht gegenseitig lösen, nur ein Gemenge entsteht, aus welchem die ursprünglichen Körper, je nach dem verschiedenen specifischen Gewichte, sich wieder abscheiden. Hier liegt nun die Annahme sehr nahe, dass die Molecüle der beiden Flüssigkeiten, die sich gegenseitig zu einer homogenen Flüssigkeit lösen, eine Aenderung in ihren Bewegungen oder in ihrem Volumen erleiden, dass dadurch die Molecularbewegung der beiden Gruppen von Molecülen entweder eine möglichst gleichartige wird, oder dass die Molecularvolumina sich in der Art ausgleichen, dass alle Molecüle ein gemeinschaftliches specifisches Gewicht erhalten, oder dass eine Accommodirung der Molecüle andere einfache Beziehungen zwischen den beiden Gruppen hervorbringt, deren Natur

die gegenwärtige geringe Kenntniss von der Constitution der Flüssigkeiten nicht zu enthüllen vermag. Jedenfalls ist es aber zweifellos, dass eine solche Accommodirung der Molecüle nur durch Uebertragung von Energie von einem Molecül zum anderen stattfinden kann; der durch eine solche Uebertragung oder Ausgleichung von Energie herbeigeführte Bewegungszustand der Molecüle wird nun höchst wahrscheinlich nicht derjenige sein, welchen die Molecüle der entstandenen Flüssigkeit bei der ursprünglichen Temperatur der Bestandtheile besassen, und folglich wird die gebildete Flüssigkeit, je nach der Art der entstandenen Molecularbewegung, eine höhere oder niedrigere Temperatur zeigen, d. h. man wird eine Wärmeentwicklung oder eine Wärmeabsorption beim Mischen der Flüssigkeiten beobachten.

Wenn die Mischungs- nnd Verdünnungswärme der Flüssigkeiten auf physikalischen oder genauer auf mechanischen Ursprung anstatt auf chemische Wirkungen (Hydratbildung) zurückgeführt werden, so findet auch die allmähliche Aenderung der Wärmetönung mit der Wassermenge resp. Flüssigkeitsmenge eine genügende und ungezwungene Erklärung; die eventuelle Function wird jedenfalls ihrem Hauptcharakter nach eine hyperbolische, wie dies die Erfahrung bestätigt.

Auf der Tafel I ist die Wärmeentwicklung von 1 Molecül Alkohol mit Wasser nach Dupré's und Pape's Bestimmungen durch die Linie AE dargestellt; man sieht, dass hier die Function eine ganz ähnliche sein wird, wie für die anderen Curven der Tafel, welche für Phosphorsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure gültig sind; es ist kein Grund vorhanden, für die Verdünnungswärme dieser Körper sich eine andere Erklärung suchen zu müssen als für diejenige des Alkohols, und Niemand würde wohl eine Bildung von Hydraten bei der Verdünnung desselben mit Wasser als Ursprung der Verdünnungswärme annehmen.

2. Amphid- und Haloidsalze.

Die Untersuchung über die Lösungswärme der Säuren und Alkalien, sowie über die Verdünnungswärme ihrer Lösung bezweckte im Wesentlichen die Beantwortung der Frage, ob eine höhere Hydratbildung in der Lösung stattfindet, denn andere chemische

Processe konnten nicht zwischen diesen Körpern und dem Wasser eintreten; wir gelangten zu dem Resultat, dass eine solche Hydratbildung nicht stattfindet.

Bei der Lösung der Salze in Wasser können aber verschiedene Processe eintreten, nämlich erstens eine Hydratbildung, zweitens eine Spaltung des Salzes. Wir wollen deshalb die Resultate der unten mitgetheilten experimentellen Untersuchungen (Versuch No. 1264 bis 1490) zur Erwägung der folgenden Fragen:

1) findet bei der Verdünnung der Salzlösungen eine partielle Zersetzung derselben statt, und
2) enthält die wässrige Lösung der Salze bestimmte Hydrate derselben,

benutzen, nachdem wir erst die Resultate der einzelnen Gruppen von Salzen ins Auge gefasst haben.

a. Nitrate.

Acht Nitrate wurden untersucht und zwar von der grössten Concentration ihrer Lösungen bis zu 200—400 Molecüle Wasser auf 1 Molecül des Salzes. Die Resultate sind auf der Tafel IV Fig. 7 eingetragen und gelten für äquivalente Salzmengen, d. h. für $Na_2N_2O_6$ und PbN_2O_6 u. s. w. Der Wassergehalt der concentrirtesten Lösungen war ungleich gross; nämlich für das Ammoniaksalz 5 Molecüle, für Mangan-, Zink- und Kupfernitrat 10 Molecüle, für Magnesium- und Natriumnitrat 12 Molecüle, für Strontiumnitrat 20 und für Bleinitrat 40 Molecüle Wasser auf 1 Aequivalent resp. 1 oder 2 Molecüle des Nitrats. Ich will hier nicht auf eine detaillirte Besprechung der Versuchsdaten eingehen — verweise in dieser Beziehung auf die unten folgende Specialuntersuchung —, sondern nur den allgemeinen Charakter der Resultate erörtern.

Ein Blick auf die Tafel IV zeigt gleich, dass die Nitratlösungen sich nach ihrer Verdünnungswärme in zwei Gruppen theilen, die eine mit positiver, die andere mit negativer, und zwar positiv für Mangan-, Zink-, Kupfer- und Magnesiumnitrat, negativ für Blei-, Strontium-, Natrium- und Ammoniumnitrat; die erste Gruppe enthält Nitrate der Magnesiagruppe, die zweite dagegen Nitrate der Alkalien, alkalischen Erden und des sich diesen anschliessenden Bleioxydes.

Diese Resultate sprechen keineswegs für die Annahme einer partiellen Zersetzung des Salzes durch Verdünnung der Lösung; denn eine solche muss jedenfalls eine Wärmeabsorption im Gefolge haben, und wollte man die Verdünnungswärme als ein Resultat der partiellen Zersetzung hinstellen, so würde man zu dem höchst unwahrscheinlichen Schluss gelangen, dass eine solche Zersetzung für die Salze der kräftigsten Basen, von Natron und Strontian (Bleioxyd und Ammoniak), deren Salzlösung völlig neutral reagiren, stattfinde, dagegen nicht für die Salze der schwächeren Basen der Magnesiagruppe. Zwar beobachtet man (vergl. die unten folgende Tabelle über die Verdünnungswärme Seite 37) für Lösungen von Magnesium-, Kupfer- und Zinknitrat, die 20 bis 50 Mol. Wasser enthalten, beim Verdünnen mit grösserer Wassermenge eine geringe Wärmeabsorption, die auch aus den Curven der Tafel IV zu erkennen ist; dagegen zeigt aber das Mangannitrat eine positive Wärmetönung; ferner sind die Aenderungen im Ganzen nur gering und dürfen kaum als eine Andeutung partieller Zersetzung betrachtet werden. Wir können somit nicht die Verdünnungswärme der Nitratlösungen als aus einer partiellen Zersetzung der Salze entstanden ansehen.

Die 4 Nitrate der Magnesiagruppe unterscheiden sich aber von den 4 anderen dadurch, dass sie wasserhaltige, 6 Mol. Wasser enthaltende Salze bilden, während die 4 anderen Nitrate wasserfrei krystallisiren; das Strontiumnitrat kann freilich auch bei gewöhnlicher Temperatur mit 4 Molecülen Wasser krystallisiren, bei höherer Temperatur aber nur wasserfrei. Da nun die Lösungen der ersten Gruppe, d. h. der wasserhaltigen Nitrate, eine positive Verdünnungswärme zeigen, diejenigen der zweiten Gruppe dagegen eine negative, so könnte man annehmen, dass die wasserhaltigen Salze in der Lösung als solche existiren, und dass die positive Verdünnungswärme der Lösungen dieser Salze aus dem Bestreben der Salze, eine grössere Wassermenge aufzunehmen, entspringe; alsdann bietet das Strontiumnitrat Schwierigkeiten, denn es verbindet sich mit Wasser, besitzt aber eine negative Verdünnungswärme.

Richtiger dürfte es wohl sein, die Verdünnungswärme mit der Lösungswärme der wasserfreien Verbindungen, welche aus den unten im Abschnitte über die Lösungen gegebenen Tabellen hervorgeht, zu vergleichen. Man findet:

1) Die 4 Nitrate der Magnesiareihe lösen sich als wasserfreie Salze in Wasser unter beträchtlicher Wärmeentwicklung; die Verdünnungswärme ihrer Lösungen ist positiv.
2) Die 4 anderen Nitrate (Ammonium-, Natrium-, Strontium- und Bleinitrat) lösen sich als wasserfreie Salze in Wasser unter beträchtlicher Wärmeabsorption; die Verdünnungswärme ihrer Lösungen ist negativ.

Die folgenden Untersuchungen werden nun zeigen, in wie weit eine solche Uebereinstimmung zwischen dem Charakter der Lösungswärme des wasserfreien Körpers und der Verdünnungswärme seiner Lösungen allgemein stattfindet.

b. Sulfate.

Die graphische Darstellung der Verdünnungswärme der Sulfatlösungen giebt Tafel IV Fig. 8. Ein flüchtiger Blick auf diese Figur zeigt schon, dass die Lösungen der Sulfate ganz ähnliche Erscheinungen darbieten wie die Lösungen der Nitrate, nur dass die Wärmetönung durchschnittlich geringer ist; denn die Masseinheit der Ordinaten ist das fünffache der für die Nitrate benutzten. Die Sulfate der Magnesiagruppe zeigen wie die Nitrate derselben eine positive Verdünnungswärme, die Sulfate der Alkalien eine negative. In der ersten Gruppe haben die Mangan-, Zink- und Magnesiumsulfat-Lösungen dieselbe Concentration, ursprünglich 10 Molecüle Wasser; die erste zeigt die grösste, die letzte die kleinste Verdünnungswärme. Wegen der Schwerlöslichkeit des Kupfersulfats konnte die Untersuchung nur bis auf eine 60 Mol. Wasser enthaltende Lösung zurückgeführt werden. Die Figur zeigt aber, dass die Verdünnungswärme von 60 Molecülen an fast dieselbe wird, wie für entsprechende Magnesium- und Zinklösungen.

Die Sulfate der Magnesiagruppe sind wie die Nitrate derselben wasserhaltig, die Lösungswärme der wasserfreien Salze ist positiv und ebenfalls die Verdünnungswärme der Lösung; dagegen können die Sulfate der Alkalien wasserfrei krystallisiren; ihre Lösungswärme ist (mit Ausnahme des wasserfreien Natriumsulfats, die schwach positiv ist) negativ und die Verdünnungswärme ihrer Lösungen ebenfalls negativ. Kaliumsulfat zeigt dieselbe Erscheinung wie Ammoniumsulfat; doch habe ich dafür keine quantitativen

Messungen. Die Erscheinungen sind also für die Sulfate dieselben wie für die Nitrate, nur Natriumsulfat, dessen Lösungswärme schwach positiv ist, weicht ab; wir werden auf die Abweichung zurückkommen und nehmen hier nur von derselben Notiz.

c. Acetate.

Die Figur 10 der Tafel V giebt die Verdünnungswärme der Lösungen einiger Acetate (Versuch No. 1386 bis 1408); wegen der verschiedenen Löslichkeit der Salze beträgt die Wassermenge der concentrirtesten der untersuchten Lösungen resp. 4, 10, 20 oder 50 Molecüle auf 1 Aequivalent (1 oder 2 Molecüle) des Salzes. Ein Blick auf die Tafel zeigt, dass die Lösungen von Natrium-, Kalium- und Ammoniumacetat analoge Erscheinungen darbieten, indem die Verdünnungswärme für gleiche Intervalle fast gleiche Aenderung erleidet; dagegen haben die Lösungen des Zinkacetats unter gleichen Umständen eine beträchtlich höhere Verdünnungswärme als die Alkalisalze, was mit den Beobachtungen über die Lösungen der Nitrate und Sulfate gut übereinstimmt; aber sämmtliche Lösungen der Acetate besitzen eine positive Verdünnungswärme, ganz im Einklang mit der positiven Lösungswärme dieser Salze im wasserfreien Zustande.

Derselben Figur ist noch eine Curve beigefügt, welche die Verdünnungswärme der Ammoniumtartratlösungen darstellt; dieselbe ist negativ; aber die Lösungswärme des wasserfreien Salzes, $N_2H_8.C_4H_4O_6$, ist ebenfalls negativ und folglich ist auch das Verhalten dieses Salzes eine Bestätigung der ursprünglich für die Nitratlösungen gefundenen Regel.

d. Chloride.

Von Chloriden habe ich sieben untersucht, nämlich Natrium-Ammonium-, Calcium-, Magnesium-, Zink-, Nickel- und Kupferchlorid. Von den Lösungen derselben besitzen nur die beiden ersten, Natrium- und Ammoniumchlorid, eine negative Verdünnungswärme, während die Chloride sich in Wasser unter Wärmeabsorption lösen. Für Lösungen der übrigen 5 Chloride ist die Verdünnungswärme dagegen positiv, aber die wasserfreien Chloride lösen sich auch alle unter Wärmeentwicklung. Alle

untersuchten Chloride folgen also der oben ausgesprochenen Regel.

Die numerischen Resultate der Versuche mit Chloridlösungen (Versuch No. 1436 bis 1484) sind auf der Tafel V Fig. 9 graphisch dargestellt. Sehr beträchtlich ist die Verdünnungswärme für die Chlorzinklösung; ich habe sie von 5 bis 400 Mol. Wasser auf 1 Molecül $ZnCl_2$ verfolgt und für eine Vermehrung der Wassermenge der Lösung

	von 5	auf 10	20	50	100	200	400 Mol.
eine Wärmeentwicklung von	1849	3152	5317	6809	7632	8020^c	

gefunden. Also wird eine Lösung $ZnCl_2 . 5H_2O$, wenn sie bis auf 400 Molecülen Wasser verdünnt wird, eine Wärmeentwicklung von 8020^c geben, während Schwefelsäure von derselben Concentration, $H_2SO_4 . 5H_2O$, bei der Verdünnung auf 400 Molecülen Wasser nur 4200^c entwickelt, d. h. etwa nur die Hälfte. Da wasserfreies Zinkchlorid, wenn es in 400 Molecülen Wasser gelöst wird, 15830^c entwickelt, so beträgt die Lösungswärme desselben nur 7810^c, wenn nur 5 Molecülen Wasser zur Lösung benutzt werden.

Die concentrirtesten Lösungen von Kupfer-, Magnesium- und Calciumchlorid, welche in den Versuchen benutzt wurden, und deren Verdünnungswärme in der Tafel dargestellt ist, enthielten 10 Mol. Wasser, und habe ich daher zur Orientirung auch die Verdünnungswärme einer Zinkchloridlösung mit 10 Molecülen Wasser eingezeichnet.

Ein Blick auf die Linien der Figur 9 zeigt eine continuirlich wachsende Wärmetönung, aber kein Verhalten, welches auf die Bildung verschiedener Hydrate deuten könnte. Dagegen zeigt sich im Laufe der Linien ein Unterschied, der darauf hinweist, dass die Abhängigkeit der Wärmetönung von der Wassermenge nicht für alle untersuchten Körper durch gleich einfache Formeln darstellbar ist.

Für Kupferchlorid scheint die Function am einfachsten zu sein; denn die Verdünnungswärme der Lösung $CuCl_2 . 10H_2O$ kann für das Intervall von 10 bis 200 Molecülen Wasser sehr genau durch die Formel

$$(CuCl^2 . 10H^2O, mH^2O) = \frac{m}{m + 21{,}24}\, 5023^c \quad \ldots \quad (8)$$

dargestellt werden; die folgende Tabelle enthält die berechnete Verdünnungswärme und die experimentell gefundene.

m	Versuch	Berechnung	Unterschied
10	1606^c	1608^c	— 2^c
20	2430	2436	— 6
40	3308	3281	+27
90	4052	4064	−12
190	4510	4518	— 8
390		4764	
590		4849	

Die Uebereinstimmung ist eine höchst befriedigende. Wäre nun die Formel auch für negative Werthe von m anwendbar, so könnte man die Verdünnungswärme für Lösungen berechnen, die factisch nicht leicht darstellbar sind. Für $m = -8$ giebt die Formel -3035^c, d. h. um aus der Lösung $CuCl_2 . 10 H_2O$ acht Molecüle Wasser abzutrennen, sind 3035^c nöthig; folglich würde die Lösung $CuCl_2 . 2 H_2O$ bis auf 400 Mol. Wasser verdünnt, $3035^c + 4764^c$ oder 7799^c entwickeln. Nun löst sich aber die krystallisirte Verbindung $CuCl_2 . 2 H_2O$ in 400 Molecülen Wasser unter einer Wärmeentwicklung von 4210^c, während die Lösung $CuCl_2 . 2 H_2O$, d. h. das geschmolzene Salz beim Verdünnen mit derselben Wassermenge 7799^c geben sollte; daraus würde dann folgen, dass die Schmelzwärme des genannten Salzes 3589^c beträgt, ein Werth, der wohl der Wahrheit ziemlich nahe kommt, weil die Schmelzwärme von 2 Molecülen Wasser schon 2880^c ausmacht.

Da ein Molecül wasserfreies Kupferchlorid beim Lösen in 600 Molecülen Wasser eine Wärmetönung von 11080^c aufweist, so wird dasselbe beim Lösen in 10 Molecülen Wasser nur $11080^c - 4849^c$ oder 6231^c entwickeln. Für eine supponirte Lösung des wasserfreien Chlorids in 2 Molecülen Wasser wird die Wärmetönung nur $6231^c - 3035^c$ oder 3196^c betragen, während die Bildung des krystallisirten Salzes $3196^c + 3589^c$ oder 6785 geben würde.

e. Bromide und Jodide.

Die untersuchten Lösungen von Bromkalium und Jodnatrium verhalten sich wie Lösungen von Chlornatrium; die Verdünnungs-

wärme ist negativ; für Jodnatrium ist dieselbe auf der Tafel VI, Figur 12 eingezeichnet. Die Lösungswärme des Bromkaliums ist negativ, diejenige des wasserfreien Jodnatriums dagegen positiv; hier findet man demnach für letzteres eine Abweichung von der gewöhnlich beobachteten Regel, dass der Charakter der Verdünnungswärme von demjenigen der Lösungswärme der wasserfreien Verbindung abhängig ist; wir werden weiter unten darauf zurückkommen.

f. Carbonate.

Für die untersuchten Lösungen von Kalium- und Natriumcarbonat, sowie Ammoniumbicarbonat ist die Verdünnungswärme negativ (vergl. Versuch No. 1417—1435); die Werthe sind auf der Tafel VI, Figur 12 eingetragen. Die Lösungswärme ist für Ammoniumbicarbonat, $NH_4.CO_3.H$, negativ, für die normalen wasserfreien Carbonate des Natriums und Kaliums dagegen positiv; die beiden letzten Salze bilden demnach eine Abweichung von der besprochenen Regel. Da die Bicarbonate von Kalium und Natrium eine negative Lösungswärme haben, konnte man vielleicht geneigt sein anzunehmen, dass die wasserfreien normalen Carbonate beim Lösen in Bicarbonate und Kalihydrat resp. Natronhydrat gespalten werden, ähnlich wie Schwefelbaryum in Baryumsulfhydrat und Baryumoxydhydrat; nun besitzen die Lösungen der Alkalihydrate von der Concentration derjenigen der Carbonate nur eine höchst geringe Verdünnungswärme, und so würde diejenige der Bicarbonate massgebend werden. Es wäre aber auch möglich, dass die Ursache der positiven Lösungswärme der wasserfreien Verbindungen bei negativer Verdünnungswärme ihrer Lösungen durch die Bildung eines bestimmten Hydrates sich erklären liesse; dieses wäre alsdann der gelöste Körper und seine Lösungswärme würde wie die Verdünnungswärme seiner Lösungen negativ ausfallen. Die Uebereinstimmung im Laufe der Curven (Figur 12) für Na_2CO_3 und Na_2J_2 scheint für diese Annahme zu sprechen.

g. Bisulfate.

Kalium-, Natrium- und Ammoniumbisulfat sind untersucht worden (Versuch No. 1293—1321); die beiden letzten in Lösungen mit 10 bis 800 Molecülen Wasser auf ein Molecül $NaSO_4H$ resp. $NH_4.SO_4H$; die Lösungen des Kaliumsalzes konnten nicht stärker

als $KSO_4H + 20H_2O$ benutzt werden, wurden aber ebenfalls für Verdünnungsgrade bis zu 800 Molecülen Wasser untersucht. Bei der Darstellung der Salze war für eine der Formel genau entsprechende Zusammensetzung Sorge getragen (vergl. die Versuchsdaten). Tafel VI Fig. 11 giebt eine graphische Darstellung der numerischen Werthe und zwar sowohl die Verdünnungswärme der 10 Mol. als der 20 Mol. Wasser enthaltenden Lösungen des Ammonium- und Natriumbisulfats, wodurch dieselben mit den Lösungen des Kaliumbisulfats direkt vergleichbar werden.

Vergleichen wir die Curven der drei letzten Lösungen mit 20 Molecülen Wasser mit einander, so ergiebt sich ein beträchtlicher Unterschied zwischen dem Kaliumsalze und den beiden anderen, denn die Verdünnungswärme des ersteren zeigt sich negativ bis zu etwa 120 Molecülen Wasser, während sie für die beiden anderen Salze positiv ist; für Wassermengen über 120 Mol. hinaus wird aber auch die Verdünnungswärme des Kaliumbisulfats positiv.

Zwischen dem Natrium- und dem Kaliumsalz findet die wesentlichste Abweichung für die Verdünnung der Lösungen von 20 bis 50 Molecülen Wasser statt; denn von 50 bis 400 Molecülen Wasser laufen die Linien der Figur 11 fast völlig parallel; beide zeigen sie von 20 bis 50 eine geringere Zunahme der Verdünnungswärme, von 50 bis 400 Molecülen Wasser eine stärkere, und letztere anscheinend der Wasserzugabe proportional. Deutlich geht dieser Parallelismus aus den direkten Versuchsdaten hervor; man hat nämlich für die Verdünnung der 20 Molecülen Wasser enthaltenden Lösungen auf $n + m$ Molecüle Wasser folgende Werthe.

$n + m$	$NaSO_4H$	KSO_4H	Unterschied
50	84°	− 64°	148°
100	122	− 30	152
200	266	+108	158
400	533	+382	151

Der Unterschied ist also im ganzen Intervalle von 50 bis 400 Molecülen Wasser als völlig constant anzusehen; über 400

Molecülen hinaus verschwindet aber wieder diese Uebereinstimmung. Eine ähnliche Uebereinstimmung zeigen die Kalium- und Ammoniumsalze im Intervall von 100 bis 800 Molecülen Wasser, obgleich der Parallelismus hier nicht so vollständig ist.

Die Lösungswärme dieser drei Salze ändert sich beträchtlich mit der Wassermenge; für das Kaliumsalz, KSO_4H, ist sie für alle Verdünnungsgrade negativ, variirt für 20 bis 800 Mol. Wasser von -3910^c bis -3144^c; für $NaSO_4H$ ist sie für alle Verdünnungsgrade positiv und ändert sich für 10 bis 800 Mol. Wasser von $+491^c$ bis zu $+1680^c$; freilich giebt Berthelot für dieses Salz bei einer Wassermenge von 200 Molecülen eine Lösungswärme von -760^c (Compt. rend. V. 77, p. 25 ff.); meine direkten Versuche zeigen aber für diesen Verdünnungsgrad $+1193^c$; entweder ist das von Berthelot untersuchte Salz kein reines Bisulfat gewesen, oder eine Verwechslung in seinen Zahlen ist die Ursache dieser Abweichung um 1953^c. Für Ammoniumbisulfat ist die Lösungswärme anfangs negativ, später positiv und ändert sich für 10 bis 800 Mol. Wasser von -812^c bis $+554^c$.

Man sieht, dass hier keine Verbindung zwischen der Art der Lösungswärme und derjenigen der Verdünnungswärme der Lösungen stattfindet, sehr wahrscheinlich, weil die Salze sich beim Lösen in normale Salze und freie Säure spalten, wie unten näher dargelegt wird.

h. Rückblick und Abschluss.

Von den untersuchten 35 Salzen besitzen 18 eine positive Verdünnungswärme, d. h. es findet eine Wärmeentwicklung statt, wenn Lösungen dieser Salze mit Wasser verdünnt werden. Diese Gruppe umfasst die folgenden Körper:

$CaCl^2$	$KC_2H_3O_2$
$MgCl_2$	$NaC_2H_3O_2$
$ZnCl_2$	$AmC_2H_3O_2$
$NiCl_2$	$Zn(C_2H_3O_2)_2$
$CuCl_2$	—
—	$NaSO_4H$
MgN_2O_6	$MgSO_4$
MnN_2O_6	$MnSO_4$
ZnN_2O_6	$ZnSO_4$
CuN_2O_6	$CuSO_4$.

Alle diese Salze werden als wasserfreie Salze unter Wärmeentwicklung in Wasser gelöst, ihre Lösungswärme ist also positiv.

Von den übrigen Salzen haben 11 eine negative Verdünnungswärme und ebenfalls eine negative Lösungswärme; die in diese Gruppe gehörenden Körper sind

$NaCl$	$NaNO_3$
$AmCl$	NH_4NO_3
KBr	SrN_2O_6
KCy	PbN_2O_6
$N_2H_8SO_4$	—
$NH_4CO_3.H$	$N_2H_8.C_4H_4O_6$.

Von den untersuchten 35 Salzen bieten demnach 29 die eigenthümliche Erscheinung dar, dass die Lösungswärme derselben im wasserfreien Zustande und die Verdünnungswärme ihrer Lösungen denselben Charakter besitzen, d. h. entweder beide positiv oder beide negativ sind. Nur 6 der Salze bilden eine Ausnahme von dieser Regel, die wir gleich näher erörtern werden.

Aus diesen Beobachtungen geht zweifellos eine genaue Beziehung zwischen der Lösungswärme eines wasserfreien Salzes und der Verdünnungswärme seiner wässrigen Lösung hervor. Nun habe ich aus meinen zahlreichen Untersuchungen über die Lösungswärme der Salze und Haloidverbindungen, welche im dritten Hauptabschnitte der ersten Abtheilung dieses Bandes enthalten sind, folgende allgemeine Schlüsse abgeleitet:

1) Diejenigen wasserfreien Salze, Chlor-, Brom- und Jodverbindungen, welche sich in Wasser mit Wärmeentwicklung lösen, bilden krystallisirte Verbindungen mit Wasser (oder werden vollständig zersetzt).
2) Diejenigen Salze, Chlor-, Brom- und Jodverbindungen, welche keine krystallisirten Verbindungen mit Wasser bilden (auch nicht vollständig zersetzt werden), lösen sich unter Wärmeabsorption in Wasser.

Verbindet man nun den ersten dieser Sätze mit den oben besprochenen Beobachtungen, so kommt man zu dem Resultate, dass diejenigen Körper, deren Lösungen eine positive Verdünnungswärme zeigen, mit Wasser krystallisirte Verbindungen bilden werden. Ein Blick auf die erste Gruppe von 18 Salzen zeigt,

dass dieses auch der Fall ist; denn Natriumbisulfat, $NaSO_4H$, bildet nur eine scheinbare Ausnahme, es wird nämlich durch Wasser völlig zersetzt, und Kalium- und Ammoniumacetat können wegen ihrer sehr grossen Löslichkeit bei gewöhnlicher Temperatur keine Hydrate bilden.

Die zweite Gruppe von 11 Salzen, deren Lösungen eine negative Verdünnungswärme zeigen, gehören zu denjenigen, für welche der zweite Satz eine negative Lösungswärme verlangt; sie bilden nämlich keine krystallisirte Verbindungen mit Wasser.

Während also von den untersuchten 35 Salzen im Ganzen 29 eine Uebereinstimmung zwischen der Natur ihrer Lösungswärme und der Verdünnungswärme ihrer Lösungen zeigen, findet für 6 derselben eine Abweichung statt. Hierher gehören erstens die Bisulfate des Kaliums und des Ammoniums; die Abweichung ist für diese, wie schon oben angedeutet, in der Spaltung der Salze durch Wasser begründet.

Wollte man die Existenz von sauren Sulfaten der Alkalien in wässriger Lösung annehmen, so wäre man auch genöthigt, dasselbe für sämmtliche Metalle der Magnesiumgruppe vorauszusetzen. Meine Untersuchung über die Reaction zwischen Schwefelsäure und normalen Sulfaten in wässriger Lösung (vergl. Band I, Seite 132 ff.) hat nämlich gezeigt, dass die Reaction für sämmtliche untersuchten 10 Sulfate genau dieselbe ist. Die Mischung einer wässrigen Lösung der Schwefelsäure mit einer äquivalenten Menge der Sulfatlösung bringt eine geringe Wärmeabsorption hervor, die am grössten für Natriumsulfat (— 1870° auf 1 Mol. des Salzes), am kleinsten für Kupfersulfat (— 676°) ist, und die Sulfate ordnen sich in dieser Beziehung in folgender Weise an: Na_2, K_2, Am_2, Mg, Mn, Fe, Zn, Co, Ni und Cu; ferner zeigt sich, dass die Wärmeabsorption mit steigender Säuremenge zunimmt (l. c. Seite 135). Wollte man nun für Natrium und Kalium das Dasein von Bisulfaten in der wässrigen Lösung annehmen, so müsste diese Annahme auf sämmtliche Metalle ausgedehnt werden, was aber durch die Beobachtung nicht bestätigt wird. Richtiger denkt man sich wohl: Bisulfate der Metalle können nicht in wässriger Lösung bestehen, beim Lösen derselben in Wasser werden sie zersetzt. Die Verdünnungswärme der Lösungen wird alsdann eine complicirte Function von derjenigen der Bestandtheile, normales Sulfat und freie Säure, und

das factische Resultat wird für stärkere Verdünnungen den Versuchen zufolge eine Wärmeentwicklung.

Die übrigen 4 von der aufgestellten Regel abweichenden Salze sind Kalium- und Natriumcarbonat, Jodnatrium und Natriumsulfat; sie besitzen alle im wasserfreien Zustande eine positive Lösungswärme und bilden demgemäss auch krystallisirte, wasserhaltige Verbindungen; aber die Verdünnungswärme ihrer Lösungen ist negativ. Letztere kann nicht als das Resultat einer mit der Wassermenge wachsenden partiellen Zersetzung der Salze angenommen werden, wenigstens nicht für Salze, wie Jodnatrium und Natriumsulfat, in welchen Säure und Basis durch sehr starke Affinität an einander gebunden sind. Auch scheint eine solche Erklärung nicht für die Carbonate des Natriums und Kaliums anwendbar zu sein; freilich giebt eine wässrige Lösung von Kohlensäure auf 1 Molecül desselben mit dem ersten Molecül Natronhydrat eine Neutralisationswärme von 11016^c, mit dem zweiten dagegen 9168^c; aber einen solchen Unterschied findet man für viele Säuren, welche keinen reinen zweibasischen Charakter haben; so giebt (vergl. Band I, Seite 296 ff.)

	Orthophosphor-säure	Schweflige Säure	Kohlen-säure
mit dem 1 sten Mol. Na O H	14829^c	15870^c	11016^c
mit dem 2 ten Mol. Na O H	12249	13098	9168;

dieser Unterschied der Reactionswärme des ersten und zweiten Molecüls des Natrons muss von dem verschiedenen Charakter der beiden Hydroxylgruppen der Säure herrühren. Ein Blick auf die übrigen 11 Salze, deren Lösungen ebenfalls eine negative Verdünnungswärme haben, allerdings auch neben einer negativen Lösungswärme, zeigt, dass diese Gruppen nur Salze von Alkalien und alkalischen Erden (wie auch von dem sich diesen anschliessenden Bleioxyds) enthalten, und möglicherweise konnte darin eine Andeutung der Ursache zur negativen Verdünnungswärme der besprochenen 4 Salze zu erkennen sein; aber einige Schwierigkeit würde alsdann die positive Verdünnungswärme der Acetate der Alkalien darbieten.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass die Salze, welche sich mit starker Wärmeentwicklung in Wasser lösen und wasser-

haltige krystallisirte Salze bilden, auch in der Lösung als wasserhaltige Verbindungen zugegen sind; aber eine Bestimmung der Anzahl der in dieselben eintretenden Molecüle Wasser wäre wohl schwierig und würde jedenfalls eine allseitige Untersuchung der fraglichen Lösung mit Rücksicht auf alle physikalischen Eigenschaften, wie specifisches Gewicht, specifische Wärme, optisches Brechungsvermögen, Transpiration u. s. w. erfordern. Doch scheint mir die Annahme recht wahrscheinlich zu sein, dass ein Salz in wässriger Lösung keine grössere Anzahl Wassermolecüle chemisch gebunden enthalten kann, als diejenige ist, welche die das Salz bildenden Körper, die Säure und die Basis, schon gebunden enthielten. Da nun die oben besprochene Untersuchung über die Lösungswärme der Säuren zu dem Schluss führte, dass die wässrige Lösung derselben keine höheren Hydrate enthält, sondern nur das normale Hydrat, z. B. H_2SO_4, H_3PO_4, H_3ClO u. s. w., so wird das Maximum der Wassermenge, welches ein Salz in wässriger Lösung chemisch gebunden enthält, wesentlich von der chemisch gebundenen Wassermenge der Basis abhängig sein, während die thatsächliche Anzahl der Wassermolecüle des in der Lösung entstandenen Salzes gleichzeitig von der grösseren oder geringeren Neigung desselben ein partielles oder totales Anhydrid zu bilden, abhängig sein wird. In der letzten Beziehung zeigt sich ein grosser Unterschied zwischen den Salzen, die sich besonders in der Art wie sie aus ihren Lösungen sich ausscheiden, respective auskrystallisiren, kundgiebt. So bilden Kalium, Thallium, Blei und Silber sehr viele wasserfreie Salze, während die Magnesiumgruppe der Metalle meistens wasserhaltige Salze bilden; es ist demnach wahrscheinlich, dass auch ein Unterschied zwischen der Constitution dieser Salze in der wässrigen Lösung vorhanden ist.

Die Annahme, dass je nach der Wassermenge der Lösung eines Salzes verschiedene Hydrate desselben in der Lösung sich bilden, findet in der Untersuchung über die Verdünnungswärme der Lösungen keine Bestätigung; begründet scheint die Hypothese zu sein, dass beim Lösen eines wasserfreien Salzes in Wasser, je nach der Natur desselben, entweder eine Zersetzung desselben, d. h. Hydratbildung eintritt, und das Salz sich als Hydrat löst, oder eine direkte Lösung des wasserfreien Salzes stattfindet, dass

aber eine Vermehrung der Wassermenge keine wesentliche Aenderung in der Constitution der Lösung hervorbringt. Ob 20 oder 200 Molecüle Wasser in der Lösung für jedes Molecül des Salzes enthalten sind, dürfte demnach ohne Einfluss auf den Wassergehalt des Salzes sein. Nun hat aber eine Verdünnung der Lösungen stets eine Wärmetönung zur Folge, und muss daher der Ursprung der Wärmetönung ein anderer sein, als die successive Zersetzung oder Hydratisirung des Salzes. Sehr wahrscheinlich ist die Erscheinung dieselbe, wie bei der Verdünnung von Lösungen der Säuren und Alkalien.

Die Verdünnungswärme der Säure- und Alkalilösungen ist theils positiv, wie für Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kalihydrat u. s. w., theils negativ, wie für Weinsäure. Ebenso ist die Verdünnungswärme der Salzlösungen bald positiv, wie für die Acetate und für Nitrate, Sulfate und Chloride der Magnesiagruppe, bald negativ, wie für Sulfate, Nitrate und Chloride der Alkalien. In allen Fällen ändert sich die Wärmetönung mit der Wassermenge, und in beiden Gruppen hat diese Aenderung wesentlich den Charakter einer hyperbolischen Function der Wassermenge; für einige Körper, wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure und Kupferchlorid, folgt die Aenderung innerhalb weiter Grenzen sehr genau demselben Gesetze. Die experimentellen Thatsachen bestätigen demnach die Annahme, dass diese Erscheinungen derselben Quelle entspringen. Die Untersuchung über die Wärmephänomene der Säuren und Alkalien führte zu dem Schluss, dass die Verdünnungswärme als Resultat der Accommodirung der verschiedenen Molecüle der Lösung entstehe, indem durch eine möglichst starke Ausgleichung der ungleichen Molecularbewegungen durch Uebertragung von Energie von der einen Gruppe von Molecülen zur anderen ein Bewegungszustand resultirt, welcher nicht der für die ursprüngliche Temperatur der Körper normale ist, sodass die entstehende Flüssigkeit, je nach der Art des resultirenden Bewegungszustandes, eine höhere oder niedrigere Temperatur hat, d. h. dass eine Wärmeentwicklung oder Wärmeabsorption stattfindet. Meiner Meinung zufolge entspringt auch die Verdünnungswärme der Salzlösungen einer ähnlichen Quelle wie die der Säuren und Alkalien, sowie auch die Wärmetönungen, welche beobachtet werden, wenn andere Flüssigkeiten,

die nicht chemisch aufeinander wirken, sich aber gegenseitig lösen, wie Alkohol mit Wasser, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff u. s. w., mit einander gemischt werden.

Mit der Temperatur ändert sich auch die Grösse der Verdünnungswärme der Flüssigkeiten; meine Untersuchungen über die specifische Wärme der wässrigen Lösungen, Band I, Seite 25 ff., sowie die direkten Untersuchungen über die Verdünnungswärme bei verschiedener Temperatur, Band I, Seite 80 ff., zeigen, dass die Aenderung der Verdünnungswärme mit der Temperatur für wässrige Lösungen von Säuren, Alkalien und Salzen stets positiv ist, d. h. die Verdünnungswärme wächst mit der Temperatur, sie wird also stärker positiv oder schwächer negativ.

---

3. Tabellarische Zusammenstellung der numerischen Resultate.

a. Lösungs- und Verdünnungswärme der Säuren.

(SO^4H^2, mH^2O)			(NO^3H, mH^2O)		
m	Versuchsresultat	berechn. n. d. Formel $\frac{m \cdot 17860^c}{m + 1{,}7983}$	m	Versuchsresultat	berechn. n. d. Formel $\frac{m \cdot 8974^c}{m + 1{,}737}$
1	6379°	6382°	0,5	2005°	2008°
2	9418	9404	1	3285	3285
3	11137	11167	1,5	4160	4160
4	—	12320	2	—	4808
5	13108	13135	2,5	5276	5301
9	14952	14886	3	5710	5690
19	16256	16315	4	—	6266
49	16684	—	5	6665	6668
99	16858	—	10	7318	—
199	17065	—	20	7458	—
399	17313	—	40	7436	—
799	17641	—	80	7421	—
1599	17857	17840	100	7439	—
(SO^3, H^2O) = 21320°			160	7450	—
$(2SO^3, H^2O)$ = 24020			320	7493	—

m	$(C^2H^4O^2, m\,H^2O)$	$(C\,H^2O^2, m\,H^2O)$	m	$(H^3PO^4, m\,H^2O)$
0,5	— 130°	+ 124°	1	1741°
1	— 152	+ 172	3	3298
1,5	— 165	—	9	4509
2	— 156	+ 167	20	4938
4	— 111	—	50	5169
8	— 2	—	100	5269
20	+ 173	—	200	5355
50	+ 278	+ 126		
100	+ 335	+ 148		
200	+ 375	+ 149		

Diese Werthe beziehen sich alle auf die Säuren als flüssige Körper; für die Pyroschwefelsäure und die Orthophosphorsäure demnach für den überschmolzenen Zustand und zwar bei 18—20° C. Die folgenden Werthe sind dagegen für krystallisirte Weinsäure gültig.

m =	6	20	50	100	200	400
$(C^4H^6O^6, m\,H^2O)$	— 3240°	— 3307°	— 3452°	— 3516°	— 3566°	— 3600

Absorptionswärme der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure bei verschiedener Wassermenge.

m	$(H\,Cl, m\,H^2O)$	$(H\,Br, m\,H^2O)$	$(H\,J, m\,H^2O)$
2	11365°	(13860°)	(12540)
3	13362	15910	14810
5	14959	17620	17380
6	—	18250	—
10	16157	19100	18580
20	16756	19470	18990
50	17115	19820	19140
100	17235	19910	19180
300	17315	—	—
500	—	19940	19210

Verdünnungswärme der Kalihydrat- und Natronhydratlösung.

$m + 3$	$(KOH.3H^2O, mH^2O)$	$(NaOH.3H^2O, mH^2O)$
5	1496^c	2131^c
7	2095	2889
9	2364	3093
20	2678	3283
25	—	3263
50	2738	3113
100	2748	3000
200	2751	2940

Für eine Lösung von Ammoniak, $NH_3 + 3{,}2\,H_2O$, beträgt die Wärmetönung bei einer Verdünnung bis auf 15, 25 und 50 Mol. Wasser respective 324, 350 und 380^c.

b. Verdünnungswärme der Amphid- und Haloidsalzlösungen.

Die in den folgenden Tabellen mitgetheilten Zahlen geben die Wärmetönung bei der Verdünnung einer n Mol. Wasser enthaltenden Lösung des Salzes durch m Molecüle Wasser, entsprechen also der gemeinschaftlichen Formel

$$(Q.nH^2O, mH^2O)$$

wenn Q das Molecül, respective das Doppelmolecül, des gelösten wasserfreien Salzes bezeichnet. L_c bedeutet die Lösungswärme des wasserfreien Salzes für c Molecüle Wasser.

Nitrate.

$n+m$	$Na_2N_2O_6$ $n=12$	$N_2H_6 \cdot N_2O_6$ $n=5$	SrN_2O_6 $n=20$	PbN_2O_6 $n=40$	MgN_2O_6 $n=10$	MnN_2O_6 $n=10$	ZnN_2O_6 $n=10$	CuN_2O_6 $n=10$
6	—	— 668	—	—	—	—	—	—
10	—	— 1282	—	—	—	0	0	0
12	0	—	—	—	0	—	—	474
15	—	—	—	—	262	934	913	744
20	—	— 2492	0	—	412	1294	1148	940
40	—	— 3578	—	0	—	—	—	—
50	— 2262	—	— 1263	—	404	1528	1203	904
100	— 3288	— 4584	— 1944	— 1227	364	1541	1111	776
200	— 3860	— 5018	— 2366	— 1984	370	1573	1071	729
400	— 4192	— 5228	— 2515	— 2501	421	1648	—	—
L_{400}	— 10060	— 12640	— 4620	— 7610	positiv	positiv	positiv	positiv

Sulfate.

$n+m$	Na_2SO_4 $n=50$	$N_2H_6SO_4$ $n=10$	$MgSO_4$ $n=20$	$MnSO_4$ $n=20$	$ZnSO_4$ $n=20$	$CuSO_4$ $n=60$
20	—	—	0	0	0	—
30	—	— 253	—	—	—	—
50	0	— 437	+ 279	+ 532	+ 318	—
60	—	—	—	—	—	0
100	— 665	— 632	+ 324	+ 714	+ 377	+ 41
200	— 1132	— 750	+ 393	+ 792	+ 390	+ 116
400	— 1383	—	—	—	—	—
800	— 1483	—	—	—	—	—
L_{400}	+ 460	— 2370	+20280	+13790	+18430	+15800

	Bisulfate.			Carbonate.		
$n+m$	$KHSO_4$ $n=20$	$NaHSO_4$ $n=10$	$NH_3.SO_4$ $n=10$	K_2CO_3 $n=10$	Na_2CO_3 $n=80$	$NH_3.CO_2$ $n=40$
20	—	+ 436	—	—	—	—
50	− 64	+ 520	+ 486	− 122	− 556	−176
100	− 30	+ 558	+ 594	− 406	−1190	−288
200	+ 108	+ 702	+ 788	− 598	−1601	−384
400	+ 382	+ 969	+1048	− 749	—	—
800	+ 766	+1189	+1366	—	—	—
L_{200}	−3800	+1190	− 20	+6490	+5640	negativ

	Acetate.				Tartrat.
$n+m$	$2(KC_2H_3O_2)$ $n=10$	$2(NaC_2H_3O_2)$ $n=20$	$2(NH_4.C_2H_3O_2)$ $n=4$	$Zn(C_2H_3O_2)_2$ $n=50$	$N_2H_6.C_4H_4O_6$ $n=21$
10	0	—	1088	—	—
20	1580	0	1800	—	—
30	—	—	—	—	− 296
50	2472	664	2544	0	− 648
100	2786	832	2988	1189	−1014
200	2998	936	3250	2248	−1242
400	3144	—	3432	3134	−1358
L_{400}	+6680	+7740	positiv	positiv	negativ

Chloride.

$n+m$	Na_2Cl_2 $n=20$	$N_2H_6Cl_2$ $n=20$	$CaCl_2$ $n=10$	$MgCl_2$ $n=10$	$ZnCl_2$ $n=5$	$NiCl_2$ $n=20$	$CuCl_2$ $n=10$
10	—	—	—	—	1849	—	—
20	0	0	1639	2307	.3152	0	1606
30	—	—	—	—	—	—	2430
50	—	— 174	2225	3242	5317	1068	3308
100	—1056	— 242	2355	3526	6809	1380	4052
200	—1310	— 258	2515	3761	7632	1584	4510
400	—1410	— 258	—	—	8020	1697	—
L_c	—2360	—7760	+17410	+35920	+15630	+19170	+11080
c	200	200	300	800	300	400	600

Eine Lösung von $Na_2J_2 + 20H_2O$ giebt durch Verdünnung bis auf 40, 100 und 200 Mol. Wasser, respective -914^c, -1740 und -2058^c.

II.

Experimentelle Untersuchungen über die Wärmetönung bei der Verdünnung wässriger Lösungen.

1. Methode der Untersuchung.

Die Versuche zur Bestimmung der aus der Verdünnung wässriger Lösungen mit Wasser folgenden Wärmetönung wurden ohne Ausnahme mit dem Mischungscalorimeter durchgeführt (vgl. Bd. 1, Seite 19). Die zu verdünnende Lösung befand sich gewöhnlich in dem oberen Behälter des Calorimeters, das zur Verdünnung nöthige Wasser dagegen im unteren; nur wenn die Lösungen sehr concentrirt waren, z. B. auf 1 Molecül des Körpers

nicht mehr als etwa 10 Molecüle Wasser enthielten, wurde ein etwas abweichendes Verfahren benutzt. In diesem Falle wurde die zu verdünnende Lösung in kleinen Glasgefässen abgewogen, deren Temperatur gemessen, der Inhalt in den unteren, das Wasser enthaltenden, Behälter entleert und dann das Gefäss zur Bestimmung des Gewichts der entleerten Flüssigkeit nochmals gewogen. Um möglichst vergleichbare Resultate zu erhalten, wurde eine solche Quantität der zu untersuchenden Lösung abgewogen, dass der entleerte Theil derselben so nahe wie möglich 1, $^1/_2$ oder einen einfachen Bruchtheil eines Molecüls des Körpers in der Lösung enthielt, und die Wassermenge des unteren Behälters des Calorimeters wurde dann so gewählt, dass die Mischung stets dieselbe Zusammensetzung hatte. So wurde z. B. in den Versuchen, in welchen Schwefelsäure von verschiedenem Verdünnungsgrade mit Wasser gemischt wurde, die Wassermenge des unteren Behälters so gewählt, dass die entstandene Mischung stets 100 Molecüle Wasser auf ein Molecül Schwefelsäureanhydrid enthielt: die Wärmetönungen der einzelnen Versuche entsprachen demnach der allgemeinen Formel

$$(S\,O^3 . aq^n , aq^{100-n}),$$

in welcher aq ein Molecül Wasser, H_2O, bezeichnet und n die Anzahl Wassermolecüle auf 1 Molecül Schwefelsäureanhydrid der zu verdünnenden Lösung. Dagegen wurden Lösungen, die schon 50, 100 und mehr Molecüle Wasser auf ein Molecül des Körpers enthielten, stets mit einer gleichen Wassermenge verdünnt, wodurch sie also auf den doppelten Wassergehalt gebracht wurden.

In den Tabellen, welche die Versuchsdaten enthalten, sind, wie vorher, die folgenden Bezeichnungen benutzt:

T ist die Temperatur der Luft,

t_a „ diejenige der Flüssigkeit des oberen Behälters,

t_b „ „ „ „ „ unteren Berhälters,

t_c „ „ nach der Mischung.

Ist die Reaction zwischen den beiden Lösungen eine kräftige und findet also eine starke Temperaturerhöhung oder Abkühlung statt, so wird die Temperatur der entstandenen Mischung durch Beobachtung von Minute zu Minute berechnet. Wenn t_2, t_3, t_4 und t_5 die Temperatur bezeichnen, welche 2, 3, 4 und 5 Minuten nach

der Mischung abgelesen wurden, dann wird (vgl. Bd. 2, Seite 286) die gesuchte Temperatur, nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, zu

$$t_c = 1{,}3\,t_2 + 0{,}6\,t_3 - 0{,}1\,t_4 - 0{,}8\,t_5.$$

In den Tabellen ist nur die berechnete Temperatur t_c mitgetheilt. In den meisten Versuchen ist aber die Temperaturänderung nur gering, und bei diesen ist dann t_c die direkt abgelesene Temperatur.

Die Berechnung der Versuche geschieht am einfachsten in der Weise, dass man die Wärmetönung der Verdünnung für diejenige Temperatur sucht, welche die zu untersuchende Flüssigkeit vor der Mischung hatte; alsdann genügt die Kenntniss der specifischen Wärme der entstandenen Mischung, denn diejenige der ursprünglichen Lösung übt keine Wirkung auf das Resultat. Bezeichnet

a das Gewicht der zu verdünnenden Lösung, welche
s Molecüle des Körpers enthält,
b das Gewicht des Wassers, mit welchem die Lösung verdünnt wird;

ist ferner die Lösung im oberen Behälter des Calorimeters enthalten mit der Temperatur t_a, während das Wasser die Temperatur t_b zeigt, und bedeutet schliesslich

p den Wasserwerth des calorimetrischen Gefässes und
u die specifische Wärme der verdünnten Lösung,

so berechnet sich die wahre Wärmetönung des Versuches für die Temperatur t_a zu

$$r = (t_c - t_a)\,[(a+b)\,u + p] - (t_b - t_a)(b + p) \quad \ldots \quad (1)$$

Diese Formel giebt demnach die wahre Wärmetönung, welche aus einer Verdünnung der fraglichen Lösung mit Wasser folgen würde, wenn beide Flüssigkeiten von Anfang an dieselbe Temperatur, t_a gezeigt hätten. Da die Füssigkeit s Molecüle des zu untersuchenden Körpers gelöst enthält, so wird das Resultat auf 1 Molecül desselben berechnet

$$R_a = (t_c - t_a)\frac{(a+b)\,u + p}{s} - (t_b - t_a)\frac{b+p}{s} \quad \ldots \quad (2)$$

Zur praktischen Anwendung der Formel für die Berechnungen der Versuche kann man ihr eine etwas bequemere Form ertheilen, wenn man von derselben

$$0 = (t_c - t_a)\frac{b+p}{s} - (t_c - t_a)\frac{b+p}{s}$$

abzieht; alsdann erhält man

$$R_a = (t_c - t_a)\frac{(a+b)u - b}{s} + (t_c - t_b)\frac{b+p}{s}.$$

Ist nun ferner a_1 die Wassermenge der zu verdünnenden Lösung, so kann man die letzte Formel in die folgende umändern

$$R_a = (t_c - t_a)\frac{(a+b)u - (a_1+b) + a_1}{s} + (t_c - t_b)\frac{b+p}{s} \quad . \quad (3)$$

Nun ist aber die Differenz $(a+b)u - (a_1+b)$ gleich dem Unterschiede zwischen dem Wasserwerth der durch die Mischung entstandenen Lösung und dem Gewichte des in derselben enthaltenen Wassermenge, $a_1 + b$, und die Division durch s reducirt diese Grösse auf das Moleculargewicht des zu untersuchenden Körpers; diesen Werth wollen wir mit Q_c bezeichnen, so dass also

$$Q_c = \frac{(a+b)u - (a_1+b)}{s} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

Q_c folgt nun aus meinen Untersuchungen über die specifische Wärme wässriger Lösungen (Band 1, Seite 46 ff.); wenn z. B. die entstandene Lösung $SO_3 + 100\ H_2O$ ist, so wird $Q_c = -3$ Grm., für $HCl + 100\ H_2O$ dagegen -30 Grm. u. s. w. Durch Substitution in die Formel (3) entsteht dann die folgende

$$R_a = (t_c - t_a)\left(Q_c + \frac{a_1}{s}\right) + (t_c - t_b)\frac{b+p}{s} \quad \ldots\ldots \quad (5)$$

Schliesslich kann man auch $\frac{a_1}{s}$ und $\frac{b}{s}$ eine andere Form geben; die beiden Ausdrücke bezeichnen nämlich respective die Wassermenge der ursprünglichen Lösung auf 1 Molecül des gelösten Körpers und diejenige, mit welcher dieselbe verdünnt wird. Wenn

nun durch den Versuch die Lösung $A + n\mathrm{H_2O}$ mit $m\mathrm{H_2O}$ verdünnt wird, folglich

$$R_a = (A . n\mathrm{H^2O}, m\mathrm{H^2O})$$

wird, so ist

$$\frac{a_1}{s} = 18\,n \text{ und } \frac{b}{s} = 18\,m,$$

und durch Substitution dieser Werthe in die Formel (5) folgt die zur Berechnung der Versuche zweckmässigste Form

$$R_a = (t_c - t_b)\left(18\,m + \frac{p}{s}\right) + (t_c - t_a)\,(18\,n + Q_c) \ldots (6)$$

Aus dieser Formel geht hervor, dass je kleiner die Differenz $(t_c - t_a)$ wird, um so geringer wird auch der Einfluss einer mangelhaften Bestimmung der specifischen Wärme der entstandenen Lösungen auf das Resultat, und dieselbe verschwindet ganz, wenn man die Temperatur des Wassers so wählt, dass die durch Verdünnung entstandene Lösung dieselbe Temperatur hat, wie die ursprüngliche Lösung. In diesem Falle wird es also möglich, die Verdünnungswärme auch für solche Lösungen genau zu bestimmen, deren specifische Wärme unbekannt ist.

Der Ausdruck R_a giebt die Verdünnungswärme der zu untersuchenden Flüssigkeit, wenn dieselbe im oberen Behälter des Calorimeters enthalten ist; für den selteneren Fall, dass der obere Behälter Wasser enthält, der untere dagegen die zu verdünnende Lösung, wird die Verdünnungswärme für die Temperatur t_b berechnet, d. h. ebenfalls für diejenige der ursprünglichen Flüssigkeit; die Formel wird aber dann

$$R_b = (t_c - t_b)\left(18\,n + Q_c + \frac{p}{s}\right) + (t_c - t_a) . 18\,m \ldots (7)$$

und wenn man auch noch in diesem Falle wie vorher die Temperatur des Wassers, t_a, so gewählt hat, dass diejenige der entstandenen Mischungen, t_c, gleich derjenigen der ursprünglichen Lösung, t_b, wird, so verschwindet auch hier der Einfluss, den die specifische Wärme der Lösungen aufs Resultat haben könnte.

2. Schwefelsäure.

a. Versuchsdaten.

1. Gruppe. Die unten folgenden Tabellen enthalten die Versuche, in welchen die 1, 2, 3, 4, 6, 10, 20 und 50 Mol. Wasser enthaltenden Hydrate mit der an 100 Mol. Wasser fehlenden Wassermenge verdünnt werden. In jeden Versuche wird so genau wie möglich $^1/_2$ Mol. der Säure benutzt; das genaue Gewicht ist mit a bezeichnet. Der Wassergehalt des Behälters B ist stets 900 Grm. oder 50 Mol. minus dem Wassergehalte der benutzten Säure; wenn diese n Mol. Wasser enthält, d. h. $SO_3 + nH_2O$ ist, so wird demnach die Wassermenge des Behälters $900 - 9n$. Durch die Mischung der Flüssigkeiten entsteht stets $SO_3 + 100\,H_2O$, folglich ist $Q_c = -3^0$ zu setzen.

$(SO^3 . n\,H^2O\,,_{(100-n)}\,H^2O)$

No.	n	a	b	t_a	t_b	t_c	Ra
1047	1	48,94gr	891gr	21,2°	20,740°	30,015°	16861c
1048	1	48,95	891	21,2	20,785	30,049	16838
1049	1	50,54	891	18,1	17,710	27,397	16859
1050	1	48,48	891	18,1	17,775	27,089	16899
1051	1	48,95	891	18,1	17,755	27,159	16863
1052	1	52,97	891	18,3	17,900	28,036	16830
1053	2	58,90	882	20,6	20,438	26,301	10485
1054	2	59,02	882	20,6	20,623	26,488	10473
1055	3	67,64	873	20,7	20,455	24,597	7443
1056	3	67,69	873	20,7	20,462	24,607	7437
1057	4	77,47	864	20,9	20,473	23,698	5722
1058	4	77,15	864	20,8	20,500	23,706	5719
1059	6	94,13	846	21,0	20,775	22,860	3757
1060	6	94,83	846	21,0	20,505	22,611	3743
1061	10	129,81	810	21,0	20,780	21,852	1910
1062	10	130,40	810	20,9	20,760	21,828	1901

In den Versuchen No. 1049—52 ist $p = 8$ Grm., in allen übrigen dagegen 9,7 Grm. Die Berechnung geschieht nach der oben mitgetheilten Formel (6); wenn M das Moleculargewicht der zu verdünnenden Säure ist, wird a gleich $s.\ M$.

No.	n	a	b	T	t_a	t_b	t_c	R_a
1063	20	220gr	720gr	20,9°	21,055°	20,787°	21,180°	626°
1064	20	220	720	20,6	20,835	20,660	21,018	596
1065	20	220	720	20,5	21,005	20,920	21,255	586
1066	50	490	450	20,5	20,740	21,000	20,950	162
1067	50	490	450	20,5	20,755	20,975	20,955	180
1068	50	490	450	20,5	20,760	20,915	20,927	180

Die Berechnung dieser Versuche geschieht nach den Formeln (6), doch so dass der Werth von R_a um $0{,}36 . n$ vermehrt wird; diese Ergänzung entspringt einer constanten Differenz der beiden Thermometer (vgl. Band 1, Seite 21 Formel 2), deren direkte Angaben in der Tabelle aufgenommen sind.

Die Resultate dieser Gruppe von Versuchen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

n	$(S O^3 . n H^2 O , (100-n) H^2 O)$
1	16858°
2	10479
3	7440
4	5721
6	3750
10	1906
20	602
50	174

Geringe Differenzen zwischen diesen Zahlen und der von mir im Jahre 1870 in d. Ber. d. Deut. chem. Ges. S. 496 ff. mit-

getheilten sind in der vollen Berücksichtigung der specifischen Wärme der Flüssigkeiten begründet.

2. Gruppe. Die Versuche der zweiten Gruppe haben den Zweck die Wärmeentwickelung bei der Mischung von stark verdünnter Schwefelsäure mit Wasser zu bestimmen. Da die Säure in diesen Versuchen mit ebenso viel Wasser gemischt wird, wie sie schon vorher enthielt, so reihen diese Versuche sich direkt den vorhergehenden an, indem die Versuche mit $SO_3 . 50 H_2O$ beiden Gruppen angehören. Die Wassermenge des unteren Behälters beträgt in allen diesen Versuchen 450 Grm.; und der Wassergehalt der Säure des oberen Behälters ebenfalls 450 Grm. Wenn nun für jeden Versuch s Molecüle Säure benutzt werden, dann wird die Wärmetönung des Versuches, auf ein Molecül Säure berechnet, mit Zugrundelegung der Formel (6) Seite 43

$$R = (t_c - t_b)\left(18\,n + \frac{p}{s}\right) + (t_c - t_a)(18\,n + Q_c) + q\,\frac{a}{450} \cdot \frac{1}{s} \quad (8)$$

in welcher das letzte Glied aus einer Differenz der Nullpunkte der Thermometer entsteht (vgl. Band 1, Seite 21). In diesen Versuchen ist $p = 9{,}7$ Grm. und $q = 9^c$.

$(SO^3 . n\,H^2O , n\,H^2O)$

N	n	t_a	t_b	t_c	r	s	R
1069	100	20,910°	20,723°	20,860°	50°		
1070	100	20,912	20,805	20,905	52	$\frac{1}{4}$	207°
1071	100	20,800	20,785	20,840	53		
1072	200	20,752	20,808	20,805	31		
1073	200	20,852	20,800	20,850	31		
1074	200	20,820	20,803	20,833	30	$\frac{1}{8}$	248
1075	200	19,951	19,425	19,710	32		
1076	400	20,600	20,640	20,630	18		
1077	400	20,538	20,570	20,570	23		
1078	400	20,505	20,535	20,533	21		
1079	400	20,480	20,473	20,488	19	$\frac{1}{16}$	328
1080	400	20,982	21,008	21,008	21		
1081	400	21,038	20,930	20,997	21		

N	n	t_a	t_b	t_c	r	s	R
1082	800	19,712°	19,212°	19,453°	7°	$\frac{1}{32}$	216
1083	800	19,710	19,232	19,463	4		
1084	800	19,430	19,282	19,355	9		
1085	800	19,418	19,307	19,369	7		

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Schwefelsäure selbst bei einem Verdünnungsgrade von 800 Mol. Wasser pro Mol. Säure noch Wärme bei weiterer Verdünnung entwickelt; da es sich aber hier um sehr kleine Grössen handelt, so ist es durchaus nothwendig, dass das Calorimeter die Wärmetönung genau angiebt. Zur Kontrolle wurden deshalb 12 Versuche durchgeführt, bei denen jeder Behälter des Calorimeters mit 450 Grm. Wasser beschickt wurde und die beiden Flüssigkeiten alsdann gemischt. Da in den vorhergehenden Versuchen ebenfalls jeder Behälter 450 Grm. Wasser, der eine aber gleichzeitig in seiner Wassermenge eine gewisse Quantität, $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{32}$ Mol. Schwefelsäure enthält, so entsprechen demnach diese Versuche in allen Einzelheiten ganz den Kontrollversuchen; das Resultat der letzteren sollte demnach Null sein. Um nicht mit allzu vielen Zahlen zu ermüden, gebe ich hier nur die Spezialresultate dieser 12 Kontrollversuche, wenn sie nach der oben angegebenen Formel (8) berechnet werden; nämlich

-2^c	-2^c	$+1^c$	-2^c
-2	$+1$	-4	0
$+4$	$+2$	$+3$	-1

Die Summe sämmtlicher Versuche ist -2^c, der mittlere Werth wird demnach 0,17° anstatt Null. Die Uebereinstimmung ist also so vollständig wie möglich, und dadurch die Wärmeentwicklung selbst bei der sehr grossen Verdünnung bis zu 600 Mol. Wasser durchweg bestätigt. Die letzte Versuchsgruppe hat demnach folgende Resultate ergeben:

n	$(SO^3 . n H^2O , n H^2O)$
10	704°
50	174
100	207
200	248
400	328
800	216

Die beiden ersten Werthe dieser Tabelle sind jedoch der ersten Versuchsreihe entlehnt. Man sieht, dass die Wärmeentwicklung beim Verdünnen der wasserhaltigen Schwefelsäure mit einer ihrem Wassergehalt gleichen Wassermenge ein Minimum für 50 Molecüle Wasser aufweist. Um dieses eigenthümliche Phänomen näher zu untersuchen, wurde Schwefelsäure, welche 20, 30, 40 und 60 Molecüle Wasser enthielt, mit einer gleichen Wassermenge verdünnt und die Wärmetönung gemessen. In diesen Versuchen beträgt die Wassermenge jeder der beiden Behälter 450 Grm. oder 25 Molecüle; der untere Behälter enthielt aber in diesen 25 Molecülen Wasser so viel Schwefelsäureanhydrid, als es die zu untersuchende Säure forderte, beziehungsweise $\frac{5}{4}$, $\frac{5}{6}$, $\frac{5}{8}$ und $\frac{5}{12}$ Molecüle SO_3; diese Grösse ist in der Tabelle mit s bezeichnet. Die Berechnung geschieht nach der Formel (8) Seite 46, wenn $q = -8^c$ und $p = 8$ Grm. gesetzt werden.

$(SO^3 . a H^2O , a H^2O)$

No.	a	s	T	t_a	t_b	t_c	r	R
1086	20	$\frac{5}{4}$	18,8°	18,000°	19,110°	19,505°	498°	389
1087				18,795	18,975	19,425	489	
1088				18,860	18,850	19,400	494	
1089	30	$\frac{5}{6}$	18,9	18,805	19,005	19,135	200	236
1090				18,800	18,985	19,112	191	
1091				18,800	18,960	19,110	200	

No.	a	s	T	t_a	t_b	t_c	r	R
1092	40	$\frac{1}{5}$	19,0°	19,300°	19,355°	19,470°	122°	193
1093				19,250	19,312	19,420	118	
1094				19,245	19,310	19,420	122	
1095	60	$\frac{1}{12}$	19,0	19,000	19,085	19,135	75	202
1096				18,990	19,005	19,100	86	
1097				19,020	19,002	19,120	91	

Wenn nun diese Resultate mit den oben gefundenen zusammengestellt werden, erhalten wir die folgende Reihe von Beobachtungen:

a	($S O^3 . a H^2 O , a H^2 O$)
10	704°
20	389
30	236
40	193
50	174
60	202
100	207
200	248
400	328
800	216

Die Tabelle zeigt deutlich, dass für die etwa 50 Molecüle Wasser enthaltende Schwefelsäure ein Minimum der Wärmeentwicklung eintritt; denn diese fällt regelmässig von 10 bis zu 50 Mol. Wasser, steigt dann aber wieder bis zu 400 Mol. Wasser; von da an wird die Wärmetönung geringer, was selbstverständlich ist, weil die Wärmeentwicklung selbst bei unendlicher Verdünnung einen endlichen Werth nicht überschreiten kann.

3. Gruppe. Diese Gruppe umfasst die Versuche mit Schwefelsäureanhydrid und den bis 1 Mol. Wasser enthaltenden Hydraten. Die Reaction ist hier äusserst intensiv und die Versuche können deshalb nur mit geringer Säuremenge durchgeführt werden.

α. Schwefelsäureanhydrid. Das Anhydrid wurde im flüssigen Zustande untersucht, weil das Resultat in diesem Falle mit den für die anderen Hydrate gefundenen Werthen direkt verglichen werden kann, während eine Benutzung von krystallisirtem Anhydrid die Wärmetönung um die Schmelzwärme des Anhydrids vermindern würde. Unmittelbar vor dem Versuche wurde das Anhydrid aus einer Retorte, in welcher es vorräthig war, in eine an derselben angeschmolzenen, völlig trockenen und an mehreren Stellen ausgezogene Glasröhre überdestillirt. Die Röhre wurde alsdann abgeschmolzen, durch Wasser von bestimmter Temperatur abgekühlt und mit ihrem Inhalte ins Wasser des Calorimeters gebracht. Die Quantität des in der Röhre enthaltenen Anhydrids wurde durch Titrirung der mit dem Wasser des Calorimeters gebildeten Lösung bestimmt; das Gewicht variirte von 2 bis 3,5 Grm. In der folgenden Tabelle bezeichnet nun

α das für die Titrirung benutzte Gewicht der entstandenen Lösung;

β das zur Neutralisation desselben nöthige Gewicht einer Natronlösung, von welcher 2950 Grm. einem Molecüle Schwefelsäure entsprechen;

$b + p$ den Wasserwerth des Calorimeters.

Die übrigen Buchstaben haben die gewöhnliche Bedeutung, und das auf 1 Mol. SO_3 berechnete Resultat wird

$$R = \frac{1}{s}(b + p)(t_c - t_b), \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (9)$$

wo s die Quantität des Anhydrids in Molecülen angiebt, welcher Werth sich aus der Formel

$$s = \frac{b + s}{2950} \cdot \frac{\beta}{\alpha}$$

ableiten lässt.

(SO^3, Aq)

No.	$b+p$	T	t_b	t_c	α	β	R
1098	909	19,5°	19,130°	21,110	402,4gr	60,58gr	39040c
1099	812	19,5	19,030	20,445	402,2	43,44	39100
1100	812	19,5	19,280	20,340	401,7	33,16	38340
1101	812	19,5	19,260	20,512	403,3	37,53	40180

Eine vollständige Uebereinstimmung zwischen den einzelnen Resultaten ist hier wegen der äusserst heftigen Reaction kaum zu erreichen. Der Mittelwerth ist

$$(SO^3, Aq) = 39165^c.$$

Die benutzte Wassermenge beträgt durchschnittlich 1600 Mol. auf 1 Mol. SO_3.

β. Pyroschwefelsäure. Aehnliche Versuche wurden mit dem Hydrate, $2SO_3 + H_2O$, durchgeführt, und zwar wurde auch dieser Körper als Flüssigkeit untersucht. Die Säure wurde in kleinen Glasröhren abgewogen, und diese mit ihrem Inhalt ins Wasser des Calorimeters gebracht. Das Gewicht der Säure ist in der folgende Tabelle mit a bezeichnet. Um die Zusammensetzung der Säure zu bestimmen, wurde ein Gewicht α der entstandenen Flüssigkeit mit Natronlösung titrirt, das Gewicht der letzteren ist mit β bezeichnet, und N Gramm der Natronlösung entsprechen 1 Molecül SO_3. Ist die Wassermenge des Calorimeters b Grm., so wird die Quantität der benutzten Säure nach Molecülen gemessen

$$\frac{b+a}{N} \cdot \frac{\beta}{\alpha} = s$$

und, da a das benutzte Gewicht der Säure darstellt, so wird das Moleculargewicht der Säure

$$M = \frac{a}{s}.$$

Für die Säure der Versuche No. 1102 und 1103 wurde auf diesem Wege ein Moleculargewicht von 89,25 und 89,47, durchschnittlich 89,36, gefunden, was einer Säure $SO_3 + 0{,}520\ H_2O$

entspricht; die Säure enthielt demnach etwas mehr Wasser, als ihr nach der Formel $2SO_3 + H_2O$ zukam. Durch mehrmalige Umkrystallisation und Abgiessen der restirenden Flüssigkeit wurde die für die Versuche No. 1104 und 1105 benutzte Säure erhalten, für welche das Moleculargewicht 88,97 und 88,93 gefunden wurde; diese Zahl entspricht einer Säure mit 0,497 Mol. H_2O, und das Produkt kann demnach als das reine Hydrat betrachtet werden.

Die Berechnung der Versuche habe ich nach der Formel (9)

$$R = \frac{1}{s}.(b + p)(t_c - t_b)$$

durchgeführt; in derselben ist wie vorher $b + p$ der Wasserwerth des Calorimeters und R die Wärmetönung auf s Molecüle der Säure berechnet.

	$SO_3 . 0{,}520\,H_2O$		$SO_3 . 0{,}497\,H_2O$	
No.	1102	1103	1104	1105
a	3,7454gr	3,978gr	5,186gr	5,605gr
b	800	800	900	900
p	15	15	8	8
T	18,6°	18,6°	18,6°	18,6°
t_b	17,980	17,905	17,992	18,002
t_c	19,355	19,350	19,725	19,870
α	100,05gr	100,68gr	101,74gr	100,61gr
β	37,10	39,54	20,78	22,21
N	7102	7102	3172	3172
m	89,25	89,47	88,97	88,93
R	26703c	26490c	26998c	26913c

Der geringe Unterschied im Wassergehalt der Säure übt einen bemerkbaren Einfluss auf die Wärmeentwicklung, denn der Mittelwerth der beiden ersten Versuche ist 26597c, derjenige der beiden letzten 26956c. Der letzte Werth wird sehr nahe der Wärmeentwicklung der Säure $SO_3 . 0{,}5\,H_2O$ entsprechen; die benutzte Wassermenge beträgt etwa 825 Mol. auf 1 Mol. Säure.

Auf eine Verdünnung mit 1600 Mol. Wasser berechnet, würde sie um 204^c grösser werden, oder

$$(SO^3 . 0{,}5\,H^2O, {}_{1600}H^2O) = 27160^c.$$

γ. Schwefelsäurehydrat. Schliesslich habe ich noch die Wärmeentwicklung des normalen Hydrats SO_4H_2 bei sehr starker Verdünnung derselben direkt gemessen. Aus den Versuchen No. 1047 bis 1085 lässt sich dieselbe leicht durch Addition der Wärmetönungen der successiven Verdünnungen berechnen, aber es ist doch wünschenswerth, durch eine direkte Messung dem Einfluss möglicher Fehler zu entgehen. Das Hydrat wurde durch Krystallisation gereinigt, und dann wie in den vorhergehenden Versuchen mit Wasser verdünnt.

H_2SO_4

No.	a	$b+p$	T	t_b	t_c	R
1106	4,6854^{gr}	909,7^{gr}	19,0°	18,972°	19,910°	17848^c
1107	4,1430	909,7	19,0	18,970	19,801	17882
1108	5,1804	909,7	19,0	18,945	19,980	17812

Die Bezeichnungen haben dieselbe Bedeutung wie vorher, und die Berechnung geschieht nach der Formel

$$R = \frac{98}{a}(t_c - t_b)\,909{,}7.$$

Der Mittelwerth dieser Versuche ist 17847^c und die Wassermenge etwa 1050 Mol. auf 1 Mol. H_2SO_4.

b. Die Resultate der Untersuchung.

Die numerischen Resultate der hier mitgetheilten 3 Gruppen von Versuchen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt; a ist die Wassermenge der Säure, b diejenige, mit welcher 1 Mol. der Säure verdünnt wird, folglich $a+b$ die Wassermenge der entstandenen Mischung.

$(SO^3 . a H^2O, b H^2O)$

a	b	Wärmeentwicklung	a	b	Wärmeentwicklung
1	99	16858^c	20	20	389^c
2	98	10479	30	30	236
3	97	7440	40	40	193
4	96	5721	60	60	202
6	94	3750	100	100	207
10	90	1906	200	200	248
20	80	602	400	400	328
50	50	174	800	800	216

a	b	Wärmeentwicklung
0	1600	39165^c
0,5	1600	27160
1	1050	17847

Aus der ersten Gruppe findet man durch Subtraction der einzelnen Werthe von 16858^c die Wärmetönung für die Reaction von 1 Mol. H_2SO_4 auf 1, 2, 3, 5, 9, 19 und 49 Mol. H_2O, denn die Versuche führen alle zu demselben Verdünnungsgrade, $SO_3 + 100\ H_2O$. Durch Addition der 4 letzten Werthe der zweiten Gruppe zu dem für $(H^2SO^4, 99\ H^2O)$ gefundenen Werthe, 16858^c, erhält man die für 199, 399, 799 und 1599 Mol. Wasser eintretende Wärmeentwicklung. In dieser Weise sind die Zahlen der folgenden Tabelle berechnet.

n	$(H^2SO^4, n H^2O)$	n	$(H^2SO^4, n H^2O)$
1	6379^c	49	16684^c
2	9418	99	16858
3	11137	199	17065
5	13108	399	17313
9	14952	799	17641
19	16256	1599	17857

Die Tabelle giebt demnach die Wärmemenge, welche 1 Mol. des normalen Schwefelsäurehydrats, H_2SO_4, entwickelt, wenn es mit 1, 2, 3 bis 1599 Molecülen Wasser verdünnt wird. Aus einer graphischen Darstellung dieser Werthe, wie sie auf Tafel I gegeben ist, geht hervor, dass die Verdünnungswärme der Schwefelsäure mit der steigenden Wassermenge sich einem Maximum nähert, und dass sie eine hyperbolische Function der Wassermenge sein muss. Eine solche Function lässt sich am einfachsten durch die Formel

$$R = \frac{n\,C}{n + r}$$

ausdrücken, in welcher C und r zwei näher zu bestimmende Constanten sind. Wenn man nun aus den 5 ersten Werthen der letzten Tabelle nach der Methode der kleinsten Quadrate diese beiden Constanten bestimmt, so findet man

$$C = 17860^c$$
$$r = 17983,$$

und die Formel giebt mit diesen Constanten, wenn n gleich 1, 2, 3, 5, 9 und 19 gesetzt wird, Werthe, die mit den experimentell gefundenen sehr nahe übereinstimmen, nämlich:

n	Versuch	Berechnung	Unterschied
1	6379^c	6382^c	— 3^c
2	9418	9404	+ 14
3	11137	11167	— 30
5	13108	13135	— 27
9	14952	14886	+ 66
19	16256	16315	— 59

Man wird demnach für alle zwischenliegenden Werthe von n die Verdünnungswärme mit grosser Genauigkeit berechnen können.

Für $n = \infty$, d. h. mit einer grossen Wassermenge giebt die Formel für ein Molecül H_2SO_4 eine Wärmeentwicklung von 17860^c; nun fanden wir oben durch den direkten Versuch, dass dieselbe für 1050 Mol. Wasser 17847^c beträgt, und aus der

successiven Verdünnung fanden wir für 1599 Mol. Wasser 17857^c; diese beiden Werthe unterscheiden sich nur um wenige Einheiten von dem Grenzwerth der obigen Formel, und man könnte deshalb erwarten, dass die Formel auch die Wärmetönung für Wassermengen zwischen 20 und 1600 Molecülen mit hinlänglicher Genauigkeit ausdrücken werde. Eine vollständige Uebereinstimmung findet aber doch nicht statt; die beobachtete Wärmemenge zeigt sich hier geringer als die berechnete, nämlich:

n	Versuch	Formel	Unterschied
19	16256^c	16315^c	— 59^c
49	16684	17228	— 544
99	16858	17541	— 683
199	17065	17701	— 636
399	17313	17780	— 467
799	17641	17821	— 180
1599	17857	17840	+ 17

Die berechneten Werthe weichen hier bis zu 4 Procent von den der Formel entsprechenden ab; sehr wahrscheinlich ist die Ursache dafür die, dass die Wärmeentwicklung einen zweifachen Ursprung hat, einerseits aus einer Wirkung des Wassers auf die Säure, welche der hyperbolischen Function entspricht, andrerseits aus einer Volumenänderung der Flüssigkeiten, deren Wärmeentwicklung einem abweichenden Gesetze folgt.

Die Wärmeentwicklung bei der Bildung der ersten Hydrate, $2\,SO_3 + H_2O$ und H_2SO_4, aus dem Anhydrid folgt aus den mitgetheilten Versuchsdaten; man findet

$$(SO^3, 0{,}5\ H_2O) = 12010^c$$
$$(SO^3, H^2O) = 21320.$$

Das erste halbe Molecül Wasser giebt demnach 12010^c, das zweite halbe nur 9310^c.

Das erste Molecül Wasser, welches vom Anhydrid aufgenommen wird, giebt 21320^c, das zweite Molecül nur 6379^c, das dritte 3039^c; die ersten Antheile des Wassers entwickeln demnach

eine beträchtlich grössere Wärmemenge als die ferneren; die folgende Tabelle giebt eine Uebersicht über den Gang der successiven Wärmeentwicklung

m	(SO^3, mH^2O)	m	$(SO^3 . mH^2O, H^2O)$
0,5	12010^c		
1	21320	0	21320^c
2	27699	1	6379
3	30738	2	3039
4	32457	3	1719
5	33640	4	1183
1600	39165		

Beachtenswerth ist es, dass die Wärmeentwicklung des Anhydrids durch Aufnahme von 1 Mol. Wasser sich angenähert aus der oben besprochenen Formel ableitet, wenn n gleich -1 gesetzt wird; man findet dann für die Abtrennung des Wassermolecüls aus der Verbindung $SO_3 . H_2O$ eine Wärmeabsorption, -22372^c, welche Zahl der Wärmeentwicklung von 21320^c bei der Bildung des Hydrats aus dem Anhydrid entsprechen sollte. Dagegen giebt die Formel für $n = -0{,}5$ einen von dem durch den Versuch gefundenen beträchtlich abweichenden Werth, nämlich 6878 anstatt 9310^c, was durch die Bildung des selbst als Flüssigkeit existirenden Hydrats $H_2O . 2SO_3$ veranlasst sein kann; zwischen 1 und 20 Molecülen Wasser stimmen aber die Beobachtungen völlig mit der Formel, und man findet in den Wärmetönungen nicht die geringste Andeutung von Hydraten die mehr Wasser als das normale Hydrat, H_2SO_4, enthalten.

3. Salpetersäure.

a. Versuchsdaten.

Schon vor 30 Jahren hatte ich eine Reihe von Versuchen über die Verdünnungswärme der Salpetersäure durchgeführt (Poggendorffs Annal. Bd. 90, Seite 265 ff.), deren Resultate

mehrere eigenthümliche Anomalien zeigten. Ich unternahm daher 20 Jahre später eine neue Untersuchung und theile deren Resultate hier mit. Dieselbe umfasst zwei Versuchsreihen, in der ersten werden verschiedene Hydrate der Salpetersäure angenähert mit der an 100 Mol. Wasser fehlenden Wassermenge gemischt, in der andern verschiedene Lösungen der Säure mit einer der in der Lösung enthaltenen gleichen Wassermenge verdünnt. Die Versuchsdaten sind in der folgenden Tabelle gegeben, die benutzten Bezeichnungen sind dieselben wie vorher (vergl. Seite 41).

1. Gruppe. Die Berechnung der Versuche dieser Gruppe geschieht nach der Formel (3) oder (5) Seite 42, in welcher $p = 9{,}7$ Grm. und $Q_c = -6^c$ zu setzen sind; a ist bekanntlich das Gewicht der verbrauchten Säure.

$(NO^3H . n H^2O, (100-n)H^2O)$

No.	n	a	b	T	t_a	t_b	t_c	R_a
1109	0,175	33,00gr	900gr	18,7°	17,5°	17,560°	21,190°	6611°
1110		27,99				17,620	20,695	6599
1111	0,5	34,87	900	17,6	18,0	16,752	19,650	5448
1112		39,32				16,745	19,995	5419
1113	1,0	42,32	900	17,8	17,7	16,805	19,175	4142
1114		38,68				16,715	18,895	4164
1115	1,5	47,53	900	17,7	17,3	16,740	18,625	3279
1116		42,10				15,915	17,590	3278
1117	2,5	55,00	873	18,5	20,0	17,537	18,820	2173
1118		54,67				17,572	18,830	2151
1119	3,0	59,52	868,5	18,6	19,9	18,136	19,162	1732
1120		60,71				18,150	19,187	1723
1121	5,0	76,80	850,5	18,5	19,6	18,147	18,645	773
1122		77,43				18,155	18,655	773

Die Versuche der zweiten Gruppe entsprechen der Formel $(NO^3H . n H^2O, n H^2O)$. Da die Säure in diesen Versuchen im unteren Behälter des Mischungscalorimeters enthalten war, so wird die Wärmetönung der Reaction für die Temperatur t_b,

d. h. für diejenigen der Säure berechnet; sie folgt aus der Formel (7) Seite 43, mit einer Ergänzung für die Differenz der Nullpunkte der beiden Thermometer

$$R_b = \frac{a}{s}(t_c - t_a) + (18\,n + \frac{p}{s} + Q_c)(t_c - t_b) + q\,\frac{a}{450}\cdot\frac{1}{s} \quad . \quad . \quad (10)$$

in welcher Formel $p = 8$ Grm. und $q = -8^c$ zu setzen sind; Q_c variirt von $-0{,}9$ bis -6^c (vergl. Bd. 1, S. 46).

$(N O^3 H . n H^2 O , n H^2 O)$

No.	n	s	b	a	T	t_a	t_b	t_c	R_a
1123	5	4	612gr	360gr	18,0°	17,980°	17,930°	21,415°	651c
1124						18,012	18,080	21,510	654
1125	10	2	486	360	18,2	18,045	18,150	18,495	142
1126						18,120	18,160	18,530	139
1127	20	$\frac{1}{4}$	529	450	18,3	18,140	18,570	18,340	— 16
1128						18,200	18,575	18,380	— 9
1129	40	$\frac{1}{8}$	489	450	18,3	18,230	18,400	18,312	— 18
1130						18,330	18,410	18,370	— 13
1131	80	$\frac{1}{16}$	470	450	18,4	18,385	18,420	18,420	+ 26
1132						18,520	18,440	18,500	+ 32
1133	160	$\frac{1}{32}$	460	450	18,4	18,395	18,500	18,470	+ 83
1134						18,460	18,500	18,500	+ 64

Für Salpetersäurelösungen mit 5 und 10 Molecülen Wasser ist die Verdünnungswärme demnach positiv, für die Säuren mit 20 und 40 Mol. negativ, dann aber für solche mit 80 und 160 Mol. Wasser wieder positiv. Dieses Verhalten ist zwar etwas befremdend; da indessen die Versuche mit möglichster Genauigkeit durchgeführt waren, so konnte ich den allgemeinen Charakter dieser Erscheinungen als bestimmt nachgewiesen annehmen, obgleich selbstverständlich die Genauigkeit der Versuche bei der hohen Wassermenge stets geringer werden muss; in den Versuchen mit $N O_3 H . 160 H_2 O$ handelt es sich sogar um die Messung einer Temperaturänderung von 0,010 bis 0,015 Grad.

Indessen habe ich doch diese vor zehn Jahren durchgeführte Untersuchung kürzlich für den fraglichen Verdünnungsgrad der Säure wiederholt. Bei Versuchen dieser Art muss unbedingt so genau wie möglich die constante Differenz der beiden Thermometer, welche die Temperatur der zu mischenden Flüssigkeiten angeben, berücksichtigt werden. In den Versuchen No. 1123—34 ist dieses durch das Glied $q \cdot \frac{a}{450}$ der Formel geschehen, wobei die Constante q durch besondere Versuche, in welchen Wasser mit Wasser gemischt wurde, bestimmt worden ist (vergl. Seite 47); da dieselbe sich mit der Zeit ändert, so muss diese Untersuchung auch von Zeit zu Zeit von neuem vorgenommen werden. In den folgenden Versuchen bin ich etwas anders verfahren; in den 6 Versuchen, welche mit jeder Säuremischung angestellt wurden, tauschte ich die Thermometer in den 3 letzten Versuchen jeder Gruppe um, so dass dasjenige, welches in den 3 ersten Versuchen die Temperatur der Flüssigkeit im Behälter *A* angegeben hatte, in den 3 letzteren zur Messung derjenigen des Behälters *B* benutzt wurde und umgekehrt. Die Summe der uncorrigirten Wärmetönung der 6 Versuche wird demnach das sechsfache der wahren Wärmetönung angeben. Die Versuche wurden mit den beiden Säurelösungen $NO_3H.20\ H_2O$ und $NO_3H.160\ H_2O$ durchgeführt.

$(NO^3H.20\,H^2O, 20\,H^2O)$

No.	*s*	*b*	*a*	*T*	t_a	t_b	t_c	*R*
1135	$\frac{5}{4}$	528,8gr	450gr	18,5°	18,440°	18,695°	18,610°	+ 31c
					18,402	18,585	18,528	+ 26
					18,440	18,480	18,487	+ 19
1136	$\frac{5}{4}$	528,8	450	18,5	18,590	18,533	18,462	— 71
					18,650	18,548	18,502	— 70
					18,700	18,550	18,530	— 68
							Summa	— 133c

Die Säure ist im unteren Behälter enthalten, und wird daher die Wärmetönung für die Temperatur t_b berechnet, und zwar aus

der Formel (7) Seite 43, in welchem $p = 8$ Grm. und $Q_c = -3^c$ zu setzen ist. Die Summe der Wärmetönungen der 6 Versuche ist -133^c, für 1 Mol. Säure demnach

$$(NO^3H . 20H^2O, 20H^2O) = -22^c.$$

Die folgenden Versuche, in denen die Säure $NO_3H + 160H_2O$ mit 160 Mol. Wasser verdünnt wurde, sind ganz in derselben Weise durchgeführt; auch bleiben die Constanten und die Berechnungsformel dieselben, wie für die vorhergehenden 6 Versuche.

$$(NO^3H . 160H^2O, 160H^2O)$$

No.	s	b	a	T	t_a	t_b	t_c	R
					19,113°	19,435°	19,345°	+ 405°
1137	$\frac{5}{32}$	460gr	450gr	19,5°	19,562	19,538	19,615	+ 379
					19,575	19,550	19,626	+ 373
					19,645	19,385	19,460	— 313
1138	$\frac{5}{32}$	460	450	19,5	19,627	19,365	19,448	— 272
					19,626	18,392	19,455	— 302
							Summa	+ 270°

Die Summe der Wärmetönung der 6 Versuche ist hier positiv und wird, auf 1 Molecül der Säure berechnet,

$$(NO^3H . 160H^2O, 160H^2O) = +45^c.$$

Die Versuche bestätigen in der That das von Berthelot bezweifelte Resultat meiner früheren, nämlich dass die Wärmetönung der Verdünnung der 20 und 160 Mol. Wasser enthaltenden Salpetersäure mit einer ihrem Wassergehalt gleichen Wassermenge respective negativ und positiv ist, die hier gefundenen Werthe, -22^c und $+45^c$, weichen zwar von den vorher gefundenen, -13^c und $+73^c$, etwas ab, doch entspricht der numerische Unterschied nur äusserst geringen Temperaturänderungen. Die zuletzt erhaltenen Werthe sind selbstverständlich den älteren vorzuziehen, weil sie als Mittelwerthe aus je 6 Versuchen hervorgehen.

b. Die Resultate der Untersuchung.

Die Resultate der ersten Versuchsreihe (No. 1109—22) sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

n	$(NO^3H.nH^2O, (100-n)H^2O)$
0,175	6605^c
0,5	5433
1,0	4153
1,5	3278
2,5	2162
3,0	1728
5,0	773

Die Zahlen der zweiten Spalte geben die Wärmetönung bei der Verdünnung einer n Mol. Wasser enthaltenden Säure mit $(100-n)$ Mol. Wasser; dieselbe ist gleich dem Unterschiede der Wärmetönung bei der Verdünnung des Monohydrats NO_3H, einerseits mit 100, andererseits mit n Mol. Wasser.

Die Untersuchung über die Schwefelsäure zeigte, dass die Verdünnungswärme der Schwefelsäure sehr genau der folgenden Formel

$$(SO^4H^2, nH^2O) = \frac{n}{n+1{,}798} \cdot 17860^c \quad \ldots\ldots \text{(A)}$$

folgt, sofern die Wassermenge 20 Molecüle nicht übersteigt; dass aber bei grösserer Wassermenge die beobachtete Wärmetönung geringer als aus der Formel berechnet wird. Man konnte also erwarten, dass die Salpetersäure ein ähnliches Verhalten zeigen würde, und ist dieses in der That, wie aus den Zahlen der folgenden Tabelle erhellt, der Fall. Die Verdünnungswärme der Salpetersäure, NO_3H, ist in derselben nach der Formel

$$(NO^3H, nH^2O) = \frac{n}{n+1{,}737} 8974^c \quad \ldots\ldots\ldots \text{(B)}$$

berechnet.

n	(NO^3H, nH^2O) Formel B	$(NO^3H . nH^2O, (100-n)H^2O)$ Versuch	$(NO^3H, 100H^2O)$ Summa
0,175	822^c	6605^c	7427^c
0,5	2008	5433	7441
1,0	3283	4153	7436
1,5	4163	3278	7441
2,5	5301	2162	7463
3,0	5690	1728	7418
5,0	6668	773	7441

Die Zahlen der vierten Spalte geben die Wärmetönung bei der Verdünnung der Salpetersäure, NO_3H, mit 100 Mol. Wasser, und zwar als Summe der partiellen Wärmetönung, welche einer Verdünnung mit n Mol. Wasser und einer folgenden von n bis 100 Mol. Wasser entspricht, erstere aus der Formel (B) berechnet, letztere als Resultat der direkten Versuche. Die Uebereinstimmung der Werthe der vierten Spalte beweist, dass die Formel (B) ein möglichst genauer Ausdruck für die Wärmetönung der Verdünnung der Salpetersäure bis zu 5 Mol. Wasser auf 1 Mol. NO_3H ist. Die Verdünnungswärme der Säure beträgt demnach für 100 Mol. Wasser

$$(NO^3H, 100H^2O) = 7438^c.$$

Ein ganz ähnliches Verhalten zeigt die Schwefelsäure bis zu 10 Mol. Wasser, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht.

n	(SO^4H^2, nH^2O) Formel A	$(SO^4H^2 . nH^2O, (100-n)H^2O)$ Versuch	$(SO^4H^2, 100H_2O)$ Summa
0	0	16858^c	16858^c
1	6382^c	10479	16861
2	9404	7440	16844
3	11167	5721	16888
5	13135	3750	16885
9	14886	1906	16792
19	16315	602	16917

Die Verdünnungswärme der Schwefelsäure bei 100 Mol. Wasser als Mittelwerth der Zahlen der vierten Spalte berechnet, wird alsdann

$$(SO^4H^2, 100\ H^2O) = 16864^c.$$

Wenn man aber n einen grösseren Werth, als für Salpetersäure 5, für Schwefelsäure 19, giebt, so sind die Formeln kein genauer Ausdruck mehr für die Versuche. Ueber die Ursache dieser Abweichungen enthält die zweite Versuchsreihe einige Andeutungen.

Die zweite Versuchsreihe (No. 1123—38), in welcher die Lösung der Salpetersäure mit einer ihrem Wassergehalt gleichen Wassermenge verdünnt wurde, führte zu den folgenden Resultaten.

n	$(NO^3H . nN^2O, nH^2O)$
5	653^c
10	140
20	— 22
40	— 15
80	+ 29
160	+ 45

Die Wärmetönung ist anfangs positiv, für stärkere verdünnte Säure negativ und für noch stärkere verdünnte Lösungen wiederum positiv. Dass hier kein Irrthum stattfindet, geht aus der Art der Untersuchung hervor (vgl. Seite 60).

Eine ähnliche Erscheinung zeigt die Schwefelsäure, nur dass es für dieselbe keinen Verdünnungsgrad giebt, für welchen die Wärmetönung negativ wird. Das Minimum der Wärmetönung fanden wir (vergl. die Tabelle Seite 49) für 50 Mol. Wasser und zwar gleich 174^c, während die Wärmetönung für 20 und für 400 Mol. Wasser respective 389^c und 328 ausmacht.

Das Maximum der Wärmemenge, welches wasserhaltige Salpetersäure oder Schwefelsäure durch Verdünnung mit einer ihrem Wassergehalt gleichen Wassermenge entwickeln kann, lässt sich leicht in folgender Weise berechnen. Bezeichnet man das

Molecül der Säure mit M, dann ist die Verdünnungswärme desselben für n und $2n$ Mol. Wasser

$$(M, n\,H^2O) = \frac{n}{n+r}\,C \text{ und } (M, 2n\,H^2O) = \frac{2n}{2n+r}\,C$$

(vergl. Seite 55). Durch Subtraction der beiden Gleichungen findet man dann

$$(M.n\,H^2O, n\,H^2O) = \frac{nr.C}{(n+r)(2n+r)}, \quad \ldots\ldots (C)$$

und dieser Function entspricht ein Maximum für

$$r = n\sqrt{2}.$$

Da nun für

Salpetersäure	$r = 1{,}737$	$C = 8974^c$
Schwefelsäure	$r = 1{,}798$	$C = 17860$

ist, so wird das Maximum der Wärmetönnng für respective 1,22 und 1,26 Mol. Wasser eintreten und gleich $\frac{C}{3+2\sqrt{2}}$ werden; für Salpetersäure giebt die Formel 1540° und für Schwefelsäure 3065°.

Bei stark verdünnten Lösungen von Schwefelsäure, d. h. wenn n einen hohen Werth erreicht, zeigt der Versuch ein zweites Maximum, nämlich bei $n = 400$; für die Salpetersäure liegt es wahrscheinlich bei $n = 200$, aber die Versuche gehen hier nicht über diesen Verdünnungsgrad hinaus. Ein solches Maximum entspricht der Formel nicht, die überhaupt nur bis 5 resp. 19 Mol. Wasser gültig ist, entsteht aber wahrscheinlich als Resultat zweier Wirkungen, einerseits der wahren Reactionswärme, andererseits einer der Volumenänderung entsprechenden Wärmetönung.

Die folgende Tabelle giebt eine Zusammenstellung der sämmtlichen für die Reaction zwischen Salpetersäure und Wasser bestimmten Werthe.

n	(NO^3H, nH^2O)		$(NO^3H . nH^2O, nH^2O)$	
	Versuch	Formel B	Versuch	Formel C
0,5	2005°	2008°	1280°	1275°
1,0	3285	3285		1525
1,5	4160	4160	1550	1533
2,0		4808		1458
2,5	5276	5301	1389	1367
3	5710	5690		
4		6266		
5	6665	6668	653	
10	7318		140	
20	7458		— 22	
40	7436		— 15	
80	7421		+ 29	
100	7439			
160	7450		+ 45	
320	7493			

Bemerkenswerth ist, dass eine Verdünnung der 20 oder mehr Mol. Wasser enthaltenden Säure fast ohne Wärmetönung stattfindet.

4. Orthophosphorsäure.

Den Gegenstand der folgenden Untersuchung bildet die Orthophosphorsäure; Lösungen derselben mit 1, 3, 9, 20, 50 und 100 Molecülen Wasser wurden mit Wasser gemischt, und die Wärmetönung gemessen. Die Bezeichnungen der folgenden Tabelle sind die gewöhnlichen, und zwar ist

a das Gewicht der Säurelösung;

n die Anzahl der Wassermolecüle derselben;

M das Moleculargewicht der Säure.

Die specifische Wärme der verdünnten Lösungen von Phosphorsäure habe ich nicht gemessen, und wurde die Berechnung

der Versuche nach der Formel (6) Seite 43 durchgeführt, in welcher $Q_c = 27$ Grm., d. h. gleich der Wassermenge in einem Molecül PO_4H_3 ist; p wird hier 8 Grm.

Wenn nun t_c und t_a so nahe wie möglich gleich gehalten werden, so wird R die gesuchte Wärmetönung geben, ohne dass man die Kenntniss der specifischen Wärme der Lösungen nöthig hat.

$(PO^4H^3 . n H^2O , m H^2O)$

No.	n	m	a	b	M	t_a	t_b	t_c	R_a
1139	0	100	51,02gr	900gr	98gr	20,58°	17,840°	20,860°	5275c
1140			50,55			20,80	17,760	20,750	5263
1141	1	99	57,70	891	116	19,45	18,145	20,080	3525
1142			57,42			20,00	18,115	20,060	3530
1143	3	97	76,33	873	152	19,05	18,130	19,240	1963
1144			76,27			19,58	18,102	19,245	1979
1145	9	91	131,50	819	260	18,90	18,202	18,688	755
1146			131,55			18,68	18,145	18,620	765
1147	20	30	1 Mol.	540	458	20,180	18,450	19,390	231
1148	50	50	½ Mol.	450	998	19,535	19,610	19,625	99
1149						19,530	19,562	19,600	101
1150						18,747	18,345	18,562	59
1151	100	100	¼ Mol.	450	1898	18,735	18,263	18,525	96
1152						18,648	18,176	18,440	103

Die vorliegende Untersuchung hat somit die folgenden numerischen Resultate ergeben:

n	m	$(PO^4H^3 . n H^2O , m H^2O)$
0	100	5269c
1	99	3527
3	97	1971
9	91	760
20	80	331
50	50	100
100	100	86
20	30	231

Der Werth für $n = 20$ und $m = 80$ ist die Summe der Werthe der sechsten und achten Reihe. Für die sechs ersten Reactionen erhält die resultirende Flüssigkeit die Zusammensetzung $PO_4H_3 + 100\,H_2O$, und durch einfache Subtraction findet man die folgenden Werthe:

n	(PO^4H^3, nH^2O)
1	1741[c]
3	3298
9	4509
20	4938
50	5169
100	5269
200	5355

Diese Werthe gelten für die Säure PO_4H_3 im flüssigen Zustand bei der Versuchstemperatur, nicht für die krystallisirte Säure, für welche alle Werthe um 2520[c] kleiner werden (vgl. Bd. II, Seite 212); daselbst fanden wir für die Verdünnung der flüssigen Säure mit 100 Mol. Wasser 5210[c]. Die Phosphorsäure zeigt demnach ein ähnliches Verhalten zum Wasser wie die Schwefelsäure und die Salpetersäure; die Wärmeentwicklung beim Lösen derselben im Wasser steigt mit der Wassermenge und nähert sich anfangs schnell, später langsam einem Maximum. Die Wärmetönung ist demnach wieder eine hyperbolische Function der Wassermenge, wie aus der graphischen Darstellung auf Tafel I Linie AD hervorgeht.

---

5. Chlorwasserstoffsäure.

In den folgenden Versuchen wurden verschiedene, von 2,618 bis 50 Mol. Wasser auf 1 Mol. HCl enthaltende Lösungen von Chlorwasserstoff behandelt. Wegen der Unbeständigkeit der concentrirten Lösungen konnten vorher genau bestimmte Concentrationen derselben nicht benutzt werden, sondern die-

selben wurden aus der nach der Verdünnung im Calorimeter entstandenen Flüssigkeit ermittelt, von welcher ein bestimmtes Gewicht mit Natronlösung titrirt wurde. Bezeichnet

a das Gewicht der Säuren in Grammen,
b die Wassermenge des Calorimeters,
α das für die Titrirung benutzte Gewicht der im Calorimeter gebildeten, verdünnten Säure, und
β dasjenige zur Neutralisation nöthige Gewicht einer Natronlösung, dessen Mol. $Na\,O\,H\,Aq = 990$ Grm.,

so wird das Moleculargewicht der benutzten Säure aus der Formel

$$M = \frac{a}{a+b} \cdot \frac{\alpha}{\beta} \cdot 990 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

sich ableiten lassen; aus demselben folgt dann die Zusammensetzung der Säure, d. h. die Anzahl n der Wassermolecüle derselben auf 1 Mol. HCl berechnet, nämlich

$$n = \frac{M - 36{,}5}{18} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

In der folgenden Tabelle sind die Bezeichnungen dieselben wie vorher, und die Berechnung von R_a geschieht nach der Formel (5) Seite 42 Q_c wird hier $-27°$, p ist 9,7.

No.	1153	1154	1155	1156	1157
a	86,34gr	46,88gr	78,34gr	69,74gr	81,10gr
b	900	900	900	900	900
α	50,81	50,17	50,69	30,31	30,93
β	52,58	29,45	47,50	22,89	26,89
M	83,74	83,50	84,60	94,28	94,13
T	13,9°	13,6°	13,5°	17,2°	17,2°
t_a	14,3	14,8	14,8	16,3	15,8
t_b	14,000	11,605	11,912	15,300	15,395
t_c	18,770	14,305	16,230	18,155	18,672
R_a	4285c	4372c	4272c	3587c	3545c
n	2,624	2,611	2,672	3,210	3,202

No.	1158	1159	1160	1161
a	63,11^{gr}	54,17^{gr}	120,84^{gr}	126,48^{gr}
b	850	850	800	800
α	30,22	30,43	30,79	30,71
β	20,64	18,03	31,48	32,59
M	100,18	100,10	126,49	127,35
T	17,1°	17,1°	17,2°	17,2°
t_a	17,7	18,2	18,4	18,7
t_b	16,087	16,000	16,030	16,073
t_c	18,482	18,095	18,563	18,712
R_a	3296^c	3320^c	2157^c	2153^c
n	3,538	3,533	5,000	5,047

Die folgenden Versuche umfassen die Untersuchung über die mehr verdünnten Lösungen des Chlorwasserstoffs. Sie sind alle mit dem Mischungscalorimeter durchgeführt und werden nach der Formel (8) Seite 46 berechnet, indem $q = 10$ gesetzt wird. Wie vorher ist a das Gewicht der Säure, b dasjenige des Wassers; p gleich 9,7 Grm., und Q_c ändert sich, je nach der entstehenden Flüssigkeit von -27^c bis -39^c (vgl. Band I, Seite 46).

$(HCl . n H^2O , m H^2O)$

No.	a	b	s	n	m	T	t_a	t_b	t_c	R
1162	216,5^{gr}	720^{gr}	1	10	40	18,4°	18,610°	18,173°	19,290°	924^c
1163							18,612	18,182	19,300	925
1164	486,5	450	1	25	25	18,4	18,300	18,202	18,480	213
1165							18,277	18,225	18,480	212
1166	468,2	450	½	50	50	18,4	18,400	18,260	18,383	119
1167							18,380	18,230	18,355	118
1168	284,1	675	¼	50	150	18,0	17,550	18,037	17,975	216
1169							17,715	17,985	17,968	174
1170							17,738	18,033	18,012	197

Die Chlorwasserstoffsäure zeigt ein ähnliches Verhalten zum Wasser wie die besprochenen Säuren; die Verdünnungswärme lässt sich auch hier annähernd durch die Formel

$$(HCl \,.\, n\,H^2O, Aq) = \frac{C}{n + r}$$

ausdrücken, wenn man r gleich Null setzt; die Wärmetönung der partiellen Verdünnung $(HCl \,.\, n\,H^2O, m\,H^2O)$ wird dann

$$R = \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{n+m}\right) C.$$

Die folgende Tabelle enthält die Resultate der oben mitgetheilten Versuche, sowie die aus denselben nach dieser Formel berechneten Werthe der Constante C.

n	$n+m$	R	$\frac{1}{n} - \frac{1}{n+m}$	C	Mittelwerth
2,618	51,1	4285	0,3624	11820°	11870°
	91,7	4372	0,3711	11780	
2,672	56,6	4272	0,3565	12000	
3,206	71,2	3587	0,2979	12040	12090
	61,3	3545	0,2956	11990	
3,535	74,1	3296	0,2694	12230	
	85,6	3320	0,2712	12240	
5,023	51,8	2157	0,1798	12000	
	49,7	2153	0,1790	12030	
10	50	925	0,0800	11560	11730
25	50	213	0,0200	10650	
50	100	116	0,0100	11600	
50	200	196	0,0150	13100	

Die aus den vier letzten Reactionen berechneten Werthe von C können wegen der kleinen Werthe von R nur auf geringere Genauigkeit Anspruch machen, der wahrscheinlichste Mittelwerth sämmtlicher Reactionen wird

$$\frac{\Sigma . R}{\Sigma . \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{n+m}\right)} = \frac{32437^c}{2{,}7079} = 11979^c.$$

Man kann demnach mit grosser Annäherung die Wärmetönung bei der Verdünnung einer n Molecüle Wasser enthaltenden Chlorwasserstoffsäure mit ferneren m Molecülen Wasser aus der Formel

$$(HCl \,.\, n\,H^2O, m\,H^2O) = \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{n+m}\right) 11980^c$$

berechnen. Nach meinen Untersuchungen Bd. II, Seite 430 ff. enthält die wässrige Lösung der Chlorwasserstoffsäure die Verbindung $H_2Cl.OH$; eine solche Verbindung würde nach der Formel, für eine Verdünnung mit 300 Mol. Wasser, eine Wärmeentwicklung von 11940^c geben, während die Absorptionswärme der gasförmigen Säure für dieselbe Wassermenge 17315^c beträgt; der Unterschied 5375^c würde demnach der Wärmetönung bei der Condensation und Hydratbildung des Chlorwasserstoffs entsprechen. Die Absorptionswärme und die Verdünnungswärme der Chlorwasserstoffsäure, auf eine ganze Anzahl Wassermolecüle berechnet, sind in der folgenden Tabelle enthalten.

n	Absorptionswärme $(HCl, n\,H^2O)$	n	Verdünnungswärme $(HCl \,.\, n\,H^2O, (300-n)\,H^2O)$
1	(5375^c)	1	(11940^c)
2	11365	2	5950
3	13362	3	3953
5	14959	5	2356
10	16157	10	1158
20	16756	20	559
50	17115	50	200
100	17235	100	80
300	17315	300	0

6. Bromwasserstoffsäure.

Die Untersuchung über die Wärmetönung bei der Verdünnung der Bromwasserstofflösungen durch Wasser wurde ganz wie diejenige über die Chlorwasserstoffsäure durchgeführt; auch

sind die Bezeichnungen der folgenden Tabelle dieselben wie vorher. Die Berechnung der Versuche geschieht nach der Formel (5) Seite 43; in den Versuchen No. 1171—72 hat die zur Titrirung benutzte Natronlösung dieselbe Stärke wie vorher (990 Grm. pro Na O H) und p ist 9,7 Grm.; in den übrigen Versuchen hat die Natronlösung die Stärke Na O H Aq = 1586 Grm., und ist hier $p = 8$ Grm. Die erste Gruppe von Versuchen umfasst die concentrirten Säuren von 2,2 bis 6 Mol. Wasser auf 1 Mol. H Br; die zweite Gruppe No. 1179—1186 diejenigen mit 10—100 Mol. Wasser. Die Molecularwärme der Lösungen ist gleich derjenigen der Chlorwasserstoffsäurelösungen gesetzt worden.

No.	1171	1172	1173	1174	1175
a	15,49gr	16,83gr	22,04gr	20,26gr	21,25gr
b	900	900	900	900	900
α	150	150	68,80	69,11	68,38
β	20,85	22,49	20,95	19,42	20,11
M	120,5	121,20	124,5	124,3	124,4
T	17,9°	18,1°	20,0°	20,0°	20,0°
t_a	18,6	18,6	20,2	20,2	20,2
t_b	17,428	17,663	19,706	19,700	19,680
t_c	18,202	18,492	20,710	20,626	20,645
R	5478c	5432c	5148c	5156c	5128c
n	2,19	2,23	2,41	2,41	2,41

No.	1176	1177	1178
a	62,47gr	63,20gr	95,55gr
b	873	873	846
α	51,21	51,20	51,22
β	40,43	41,45	43,73
M	134,14	132,25	188,52

No.	1176	1177	1178
T	18,4°	18,4°	18,5°
t_a	19,20	19,62	18,48
t_b	17,780	17,628	17,660
t_c	19,925	19,840	18,635
R	4074°	4083°	1655°
n	2,95	2,85	5,97

Die Mittelwerthe dieser Versuche sind folgende:

n	m	$(HBr . n H^2O , m H^2O)$
2,21	360	5455°
2,41	300	5144
2,90	97	4078
5,97	94	1655

Die Versuche mit den stärker verdünnten Säuren sind in der folgenden Tabelle enthalten. Die Berechnung ist für No. 1179 und 1180 nach der Formel (8) Seite 46 durchzuführen, für die übrigen nach der Formel (6) Seite 43, indem für alle Versuche $p = 8$ Grm. zu setzen ist, ferner für die ersten $q = -8°$, für die letzteren dagegen gleich Null.

$(HBr . n H^2O , m H^2O)$

No.	a	b	s	n	m	T	t_a	t_b	t_c	R
1179	348gr	360gr	$\frac{4}{5}$	10	15	19,3°	19,610°	19,020°	20,530°	534°
1180	531	450	1	25	25	19,0	18,820	18,950	19,110	188
1181	441	540	1	20	30	18,5	18,563	17,918	18,445	250
1182	490	450	$\frac{1}{2}$	50	50	18,5	18,660	18,355	18,550	83
1183							18,695	18,258	18,552	93
1184							19,015	17,920	18,468	40
1185	470	450	$\frac{1}{4}$	100	100	18,5	18,795	17,885	18,345	49
1186							18,575	17,870	18,220	15

Die Mittelwerthe der Versuche sind:

n	m	(H Br . n H² O , m H² O)
10	15	534°
25	25	188
20	30	250
50	50	88
100	100	35

Aus den Resultaten der beiden Versuchsgruppen sind die folgenden Werthe berechnet:

n	(H Br . n H² O , (200—n) H² O)	(H Br , n H² O)
2	(6080)	(13860°)
3	4030	15910
5	2320	17620
6	1690	18250
10	840	19100
20	470	19470
50	120	19820
100	30	19910
500	—	19940

Die zweite Spalte enthält die Wärmetönung bei der Verdünnung einer n Mol. Wasser enthaltenden Bromwasserstoffsäure mit (200—n) Mol. Wasser; die dritte dagegen die Wärmemenge bei der Absorption von einem Molecül gasförmigen Bromwasserstoffs durch n Molecüle Wasser.

7. Jodwasserstoffsäure.

Die Verdünnungswärme der Jodwasserstoffsäure wurde ganz wie diejenige der Bromwasserstoffsäure bestimmt. Die Bezeichnungen der folgenden Tabelle haben dieselbe Bedeutung wie dort; in der Berechnungsformel (6) ist $p = 8$ Grm. zu setzen. Die Molecularwärme wird gleich derjenigen der Chlorwasserstoffsäure angenommen.

$(HJ . n H^2O , m H^2O)$

No.	a	b	s	n	m	T	t_a	t_b	t_c	R
1187	37,80gr	900gr	0,2100	2,86	238	17,8°	17,60°	17,612°	18,680°	4629c
1188	29,25	900	0,1634	2,86	305	17,8	17,60	17,590	18,420	4622
1189	109,55	855	0,5025	5	95	18,4	19,18	18,033	19,082	1796
1190	109,47	855	0,5021				19,06	17,950	19,000	1801
1191	154	810	½	10	90	18,2	18,86	18,228	18,602	603
1192	488	540	1	20	30	18,5	19,075	18,185	18,688	147
1193	514	450	½	50	50	18,5	18,810	18,120	18,485	51
1194							18,785	18,125	18,470	41
1195	482	450	¼	100	100	18,5	18,565	18,550	18,565	27
1196							18,540	18,552	18,555	33
1197							18,560	18,555	18,563	20

Die direkten Resultate der Versuche sind demnach

n	m	$(HJ . n H^2O , m H^2O)$
2,86	270	4626c
5	95	1798
10	90	603
20	30	147
50	50	46
100	100	27

und aus denselben werden leicht die folgenden Werthe berechnet:

n	$(HJ . n H^2O , (300-n) H^2O)$	$(HJ , n H^2O)$
2	(6670c)	(12540c)
3	4400	14810
5	1830	17380
10	630	18580
20	220	18990
50	70	19140
100	30	19180
500	—	19210

Die zweite Spalte enthält die Verdünnungswärme für Jodwasserstofflösungen mit 2 bis 300 Mol. Wasser; die dritte Spalte dagegen die Absorptionswärme des gasförmigen Jodwasserstoffs für verschiedene Wassermengen, von 2 bis zu 500 Molecülen.

Eine Vergleichung dieser Zahlen mit den entsprechenden für Chlor- und Bromwasserstoff zeigt, dass die Wärmetönung in allen drei Fällen angenähert denselben Gesetzen folgt, dass sie aber für Brom- und Jodwasserstoffsäure doch nicht wie für Chlorwasserstoff durch eine einfache Formel mit nur einer Constanten wiedergegeben werden kann.

8. Essigsäure.

Durch wiederholte Krystallisation und Entfernung der geringen Menge von flüssiger Säure wurden etwa anderthalb Kilogramm von ganz krystallisirendem Essigsäurehydrat erhalten und für die vorliegende Untersuchung verwendet. Durch Mischung von genau abgewogenen Mengen Säure und Wasser wurden Lösungen, die auf 1 Mol. $C_2H_4O_2$ beziehungsweise 1, 2, 3, 4, 8, 20, 50 und 100 Mol. Wasser enthielten, dargestellt; später auch noch die Lösungen mit 0,5 und 1,5 Mol. Wasser. Von den bis zu 20 Mol. Wasser enthaltenden Lösungen wurde in jedem Versuche 1 Molecül der Säure mit der an 50 Mol. Wasser fehlenden Wassermenge verdünnt; von den schwächeren Lösungen konnte dagegen nur $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{4}$ Mol. Säure für jeden Versuch benutzt werden. Das Wasser war in allen Versuchen im unteren Behälter des Calorimeters enthalten; die Versuche sind deshalb nach der Formel (6) Seite 43 zu berechnen, in welcher $p = 8$ Grm. und Q_c nach Marignac gleich $+ 38^c$ gesetzt werden.

$(C^2H^4O^2 . nH^2, mH^2O)$

No.	n	m	s	b	t_a	t_b	t_c	R_a
1198	0	50	1	900gr	19,120°	18,600°	18,912°	275°
1199					18,520	18,125	18,440	283
1200	5,0	49,5	1	891	18,520	18,090	18,545	410
1201					19,660	18,752	19,222	407

No.	n	m	s	b	t_a	t_b	t_c	R_a
1202	1	49	1	882gr	19,020°	18,700°	19,177°	433c
1203					18,690	18,072	18,560	427
1204					19,240	18,662	19,150	429
1205					18,920	18,265	18,762	433
1206					18,740	18,267	18,755	434
1207					19,460	18,855	19,340	425
1208	1,5	48,5	1	873	19,420	18,762	19,262	431
1209					18,630	18,125	18,640	455
1210	2	48	1	864	19,100	18,540	19,045	436
1211					19,400	18,802	19,305	432
1212	4	46	1	828	18,820	18,733	19,155	389
1213	8	42	1	756	19,120	18,735	19,105	280
1214	20	30	1	540	19,080	18,610	18,918	104
1215	50	50	½	450	19,325	18,755	19,070	51
1216					19,345	19,470	19,440	62
1217	100	100	¼	450	19,340	19,325	19,345	47
1218					19,390	19,302	19,355	33
1219	0	20	⅓	480	18,770	18,662	19,105	173

Die Summe der Wärmetönung der beiden Versuche No. 1214 und 1219 giebt als Wärmetönung für eine Verdünnung der flüssigen Säure, $C_2H_4O_2$, durch 50 Mol. Wasser den Werth 277c, während die direkte Bestimmung durch die Versuche No. 1198—99 den Werth 275 und 283c gegeben hat. Die Resultate sämmtlicher Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

$(C^2H^4O^2 . n H^2O , m H^2O)$

$n+m$	0,5	1	1,5	2	4	8	20	50	100	200
$n=0$	−130c	−152c	−165c	−156c	−111c	− 2c	+173c	278c	335c	375c
0,5	—	− 22	− 35	− 26	+ 19	+128	303	408	465	505
1	—	—	− 13	− 4	+ 41	150	325	430	487	527
1,5	—	—	—	+ 9	+ 54	163	338	443	500	540
2	—	—	—	—	45	154	329	434	491	531
4	—	—	—	—	—	109	284	389	446	486
8	—	—	—	—	—	—	175	280	337	377
20	—	—	—	—	—	—	—	105	162	197
50	—	—	—	—	—	—	—	—	57	97
100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	40

Diese Tabelle, deren Resultate auf der Tafel III Fig. 4 und 5 graphisch dargestellt, bietet in mehrfachen Beziehungen interessante Erscheinungen. Aus den Zahlenwerthen, welche die Wärmetönung bei fernerer Verdünnung mit Wasser von 1 Mol. Essigsäure in verschiedenem Verdünnungsgrade geben, geht hervor,

1) dass bei der Verdünnung des flüssigen Essigsäurehydrats, $C_2H_4O_2$, mit Wasser Wärmeabsorption stattfindet, so lange die hinzugefügte Wassermenge nicht 8 Molecüle überschreitet,
2) dass das Maximum der Wärmeabsorption eintreten wird, wenn 1 Mol. $C_2H_4O_2$ mit etwa 1,5 Mol. H_2O gemischt wird, dieselbe beträgt alsdann 165°,
3) dass dagegen eine Wärmeentwicklung eintreten wird, wenn Essigsäure mit mehr als 8 Mol. Wasser gemischt wird, die dann regelmässig mit der Wassermenge zunimmt; sie beträgt für 200 Mol. Wasser 375°,
4) dass wasserhaltige Essigsäure, mit wenigstens 1,5 Mol. Wasser auf 1 Mol. $C_2H_4O_2$, stets Wärmeentwicklung bei der Verdünnung mit Wasser giebt, und zwar erreicht die Verdünnungswärme ihr Maximum, wenn die zu verdünnende Säure der Formel $C_2H_4O_2 + 1{,}5\,H_2O$ entspricht.

Die Ursache dieses eigenthümlichen Verhaltens der Essigsäure ist nicht in einer etwaigen Hydratbildung zu suchen; eine graphische Darstellung der Verdünnungswärme der Säure, wie sie auf Tafel III gegeben ist, zeigt eine continuirliche Curve, welche ausser dem Minimum für 1,5 Mol. Wasser keine charakteristischen Punkte enthält. Dass aber die Zusammensetzung $C_2H_4O_2 + 1{,}5\,H_2O$ kein Hydrat der Säure ist, geht schon daraus hervor, das die Lösungen $C_2H_4O_2 + H_2O$ und $C_2H_4O_2 + 2\,H_2O$ bis auf wenige (resp. 13° und 9°) Einheiten dieselbe Verdünnungswärme zeigen, wie jene Lösung mit 1,5 Mol. Wasser, ferner giebt die reine Säure $C_2H_4O_2$ mit dem ersten halben Molecül Wasser eine Wärmetönung von — 130°, mit den zweiten, dritten und vierten halben Molecül Wasser resp. — 22, — 13 und + 9°, so dass die ganze Vermehrung der Wärmeabsorption von 0,5 bis 1,5 Mol. Wasser nur 35° beträgt, was mit der etwaigen Bildung bestimmter Hydrate durchaus unvereinbar ist.

Nach den Untersuchungen von Reiss (Pogg. Ann. [2] 10, 295) über das specifische Gewicht der Essigsäurelösungen folgt ferner, dass beim Mischen mit Wasser eine Contraction stattfindet. Das Molecularvolumen der Essigsäure ist für $C_2H_4O_2$ oder 60 Grm. 57,3 Cubikcentimeter, für die Lösungen mit 1, 2, 3, und 8 Mol. Wasser resp. 73,1, 90,3, 107,8 und 197,3; es findet demnach bei der Bildung dieser Lösungen eine Contraction von resp. 2,3, 3,1, 3,6 und 4,3 Cubikcentimeter statt. Einer solchen Volumenverminderung sollte wohl zunächst eine Wärmeentwicklung entsprechen, aber diese Lösungen bilden sich alle unter Wärmeabsorption durch Mischen von Wasser mit der flüssigen Essigsäure.

Die einzige Erklärung dieser Erscheinung wird wohl die sein, eine physische Aenderung im Bau der sich mischenden Flüssigkeiten anzunehmen. Bekanntlich zeigen die wässrigen Lösungen der Essigsäure ein von fast allen anderen Lösungen abweichendes Verhalten, indem die Molecularwärme derselben grösser ist als die Summe derjenigen der Säure und des Wassers, während sonst der Wasserwerth einer Lösung sich geringer als die Summe derjenigen ihrer Bestandtheile herausstellt (vgl. Seite 13 ff.).

9. Ameisensäure.

Die Ameisensäure wurde in derselben Weise wie die Essigsäure untersucht, und dabei besonders die Wirkung der ersten Wassermolecüle ins Auge gefasst. In den Versuchen ist wie vorher $p = 8$, und Q_c ist gleich + 30 gesetzt worden. Die Säure befand sich wie gewöhnlich im oberen Behälter.

$(CH^2O^2 . nH^2O , mH^2O)$

No.	n	m	s	b	t_a	t_b	t_c	R_a
1220	0	50	1	900	19,435°	18900°	19,050°	+126°
1221	0,5	49,5	1	891	19,275	18,945	18,960	+ 2
1222	1	49	1	882	19,125	18,855	18,822	— 46
1223	2	48	1	864	19,145	19,062	19,025	— 41
1224	50	50	½	450	19,213	19,445	19,345	+ 31
1225					19,497	19,112	19,313	+ 14
1226	100	100	¼	450	19,350	19,320	19,338	+ 11
1227					19,305	19,200	19,255	+ 11

Die Wärmetönung bei der Verdünnung der Ameisensäure ist demnach sehr gering; für die successive Verdünnung findet man aus den Resultaten die folgenden Werthe:

$n + m$	0,5	1	2	50	100	200
$n = 0$	124^c	172^c	167^c	126^c	148^c	149^c
0,5	—	48	43	2	44	55
1	—	—	— 5	— 46	— 24	13
2	—	—	—	— 41	— 19	— 8
50	—	—	—	—	+ 22	+ 33
100	—	—	—	—	—	+ 11

Die Wärmetönung erreicht also schon bei 1 Mol. Wasser ein Maximum, nimmt dann bis zu 50 Mol. Wasser ab und steigt von da an wieder. Das Verhalten ist also ein ganz anderes als dasjenige der Essigsäure. (Vergl. auf Tafel III Fig. 4 u. 5.)

10. Weinsäure.

Für Lösungen, welche auf 1 Molecül der Säure 6, 20, 50 und 100 Molecüle Wasser enthielten, wurde die Verdünnungswärme durch die folgenden Versuche bestimmt. Q_c ist hier gleich + 56 (vergl. Band 1, Seite 47).

$(C^4H^6O^6 . n H^2O , m H^2O)$

No.	n	m	s	b	t_a	t_b	t_c	R_a
1228	0	400	$\frac{1}{8}$	900^{gr}	19,0^0	19,675^0	19,180^0	— 3596^c
1229						19,600	19,105	— 3596
1230	6	94	$\frac{1}{2}$	846	18,720	18,728	18,580	— 276
1231	20	80	$\frac{1}{2}$	720	19,415	19,662	19,495	— 209
1232	50	50	$\frac{1}{2}$	450	19,135	19,260	19,160	— 67
1233	100	100	$\frac{1}{4}$	450	18,735	18,740	18,726	— 40
1234					18,935	18,700	18,802	— 59

Die beiden ersten Versuche geben die Lösungswärme der krystallisirten Säure bei 400 Mol. Wasser, die anderen dagegen die Verdünnungswärme der Lösungen. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

$n + m$	6	20	50	100	200	400
$n = 0$	— 3240^c	— 3307^c	— 3452^c	— 3516^c	— 3566^c	— 3596^c
6	—	— 67^c	— 209^c	— 276^c	— 326^c	—
20	—	—	— 142	— 209	— 259	—
50	—	—	—	— 67	— 117	—
100	—	—	—	—	— 50	—

Die erste Linie enthält die Lösungswärme der Weinsäure für verschiedene Wassermengen; dieselbe ist negativ wie die Verdünnungswärme der Lösungen (vergl. Tafel III, Fig. 6).

---

11. Kalihydrat.

Die Verdünnungswärme der Kalilösungen wurde wie diejenige der oben besprochenen Lösungen untersucht. Das Hydrat mit 3 Mol. Wasser, $KOH + 3H_2O$, welches bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibt, bildete den Ausgangspunkt der Untersuchungen; die übrigen Lösungen enthielten 5, 7, 9, 20 und 50 Mol. Wasser; sie wurden alle mit der an 100 Molecülen fehlenden Menge Wasser verdünnt; schliesslich wurde auch eine Lösung mit 100 Mol. Wasser mit derselben Wassermenge verdünnt. Der untere Behälter des Calorimeters enthielt in allen Versuchen die Wassermenge; die Wärmetönung der Versuche ist für die Temperatur t_a der zu verdünnenden Kalilösung nach der Formel (6) Seite 43 berechnet, und ist in derselben $p = 8$ Grm. zu setzen. Q_c wird nach meinen Untersuchungen Band 1, Seite 46 für die Versuche No. 1235—1245 gleich — 30^c, für No. 1246 und 1247 dagegen — 35^c.

$(KOH.nH^2O, mH^2O)$

No.	a	b	s	n	m	t_a	t_b	t_c	R_a
1235	58,87^{gr}	873^{gr}	$\frac{a}{110}$	3	97	19,90°	18,012°	19,688°	2754^c
1236	59,17					19,70	18,025	19,700	2743
1237	78,77	855	$\frac{a}{146}$	5	95	19,82	18,916	19,702	1250
1238	79,17					19,80	18,872	19,665	1254
1239	98,51	837	$\frac{a}{182}$	7	93	19,35	18,918	19,340	658
1240	98,58					19,27	18,908	19,320	648
1241	118,11	809	$\frac{a}{218}$	9	91	19,32	19,015	19,272	382
1242	118,02					19,50	19,005	19,280	386
1243	416	540	1	20	70	19,857	19,090	19,450	60
1244	478	450	$\frac{1}{2}$	50	50	19,600	19,085	19,342	11
1245						19,595	19,060	19,326	10
1246	464	450	$\frac{1}{4}$	100	100	19,450	19,575	19,520	8
1247						19,485	19,538	19,512	— 2

Aus den Zahlen der letzten Spalte, R_a, folgen nun die Werthe für die successive Verdünnung der Kalihydratlösung (vgl. Tafel II, Fig. 2).

n	$(KOH.nH^2O, (200-n)H^2O)$	m	$(KOH.3H^2O, mH^2O)$
3	2751^c	2	1496^c
5	1255	4	2095
7	656	6	2364
9	387	17	2678
20	73	47	2738
50	13	97	2748
100	3	197	2751

Die Wärmetönung ist demnach auch hier eine hyperbolische Function der Wassermenge; eine empirische Formel mit mehreren Constanten liesse sich selbstverständlich aufstellen, doch hat dieselbe keine theoretische oder praktische Bedeutung. Die Verdünnungswärme ist für Kalilösung stets positiv, wie für die meisten der untersuchten Säuren.

12. Natronhydrat.

Die entsprechenden Versuche mit Natronhydratlösung sind in der folgenden Tabelle enthalten; die Berechnungsformel, sowie die Constanten derselben sind unverändert wie beim Kalihydrat; nur wird hier $Q_c = -19^c$ für die Versuche No. 1248—55, dagegen -15^c für die zwei letzten.

$(NaOH.nH^2O, mH^2O)$

No.	a	b	s	n	m	t_a	t_b	t_c	R_a
1248	48,49gr	823gr	$\frac{a}{94}$	3	89	18,28°	17,640°	19,470°	2990c
1249	48,45					19,50	17,660	19,525	3008
1250	67,75	855	$\frac{a}{130}$	5	95	19,20	17,787	18,360	889
1251	68,43					18,50	17,860	18,382	848
1252	87,23	837	$\frac{a}{166}$	7	93	18,20	17,918	18,002	113
1253	87,45					18,20	17,962	18,040	108
1254	105,92	809	$\frac{a}{202}$	9	91	18,60	18,688	18,628	— 89
1255	106,32					18,58	18,726	18,655	— 97
1256	400	540	1	20	30	18,490	18,338	18,205	— 171
1257						18,530	18,230	18,188	— 168

Diesen Versuchen schliessen sich mehrere an, über welche schon im Band I, Seite 83 ff. berichtet ist; bei der Temperatur von 18,5° C. berechnen wir die Verdünnungswärme $(NaOH.nH^2O, nH^2O)$ für n gleich 25, 50 und 100 resp. -150^c, -113^c und -60^c. Sämmtliche Werthe sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt (vgl. Tafel II Fig. 2).

$(NaOH.nH^2O, mH^2O)$

$n + m$	5	7	9	20	25	50	100	200
$n = 3$	2131c	2889c	3093c	3283c	3263c	3113c	3000c	2940c
5	—	758	962	1152	1132	982	869	809
7	—	—	204	394	374	224	111	51
9	—	—	—	190	170	20	— 93	— 153
20	—	—	—	—	—20	— 170	— 283	— 343
25	—	—	—	—	—	— 150	— 263	— 323
50	—	—	—	—	—	—	— 113	— 173
100	—	—	—	—	—	—	—	— 60

Ein Blick auf diese Zahlen lässt erkennen, dass Natronlösung ein eigenthümliches Verhalten darbietet, welches gewissermassen an dasjenige der Salpetersäure erinnert. Man findet nämlich

1) dass die Verdünnungswärme für concentrirte Natronlösungen positiv ist, für Lösungen mit 20 Mol. Wasser und darüber negativ wird, und dass sie für mittlere Verdünnungsgrade, wie die Lösung mit 9 Mol. Wasser, je nach der Wassermenge, welche zur Verdünnung benutzt wird, positiv oder negativ ist;

2) dass die Verdünnungswärme ein Maximum erreicht, wenn die entstehende Lösung 20 Mol. Wasser auf ein Mol. Natronhydrat enthält; so beträgt dieselbe für die Lösung $NaOH.3H_2O$, wenn sie mit 17 Mol. Wasser versetzt wird, 3283°, während sie 2131° und 2940° beträgt, wenn resp. 2 oder 197 anstatt 17 Mol. Wasser zur Verdünnung benutzt werden.

Bei der Salpetersäure beobachteten wir ebenfalls ein Maximum der Verdünnungswärme, wenn die entstehende Lösung 20 Mol. Wasser enthielt; und bemerkenswerth ist es, dass diese Lösungen dieselbe Molecularwärme oder denselben Wasserwerth besitzen, wie das Wasser der Lösung. Ein ähnliches Verhalten zeigt die Schwefelsäure $SO_3.50H_2O$, und eben diese Säurelösung hat ein Minimum der Wärmetönung beim Verdünnen mit Wasser, vgl. Seite 49. Sehr wahrscheinlich findet eine enge, noch nicht hinlänglich klargelegte Beziehung zwischen dem Volumen, der specifischen Wärme und der Verdünnungswärme der Lösungen statt.

13. Ammoniak.

Die Versuche sind wie die vorhergehenden durchgeführt; die Berechnung der Versuche geschieht nach der Formel (6) Seite 43; p ist auch hier gleich 8 Grm. und $Q_c = 15^c$.

$(NH^3 . n H^2O , m H^2O)$

No.	n	m	s	b	t_a	t_b	t_c	R_a
1258	3,20	21,8	2	785gr	18,500°	18,790°	19,490°	350c
1259					19,370	18,828	19,660	351
1260					19,900	18,820	19,730	349
1261	15	10	2	360	19,440	19,846	19,662	31
1262	25	25	1	450	19,257	19,228	19,265	20
1263					19,270	19,255	19,290	25

Die Verdünnungswärme wird demnach:

$n + m$	15	25	50
$n = 3{,}2$	319c	350c	372c
15	—	31	53
25	—	—	22

Eine Verdünnung von 50 auf 100 Mol. Wasser liess keine Wärmetönung erkennen. Die Verdünnungswärme der Ammoniaklösung hat also einen positiven, aber nur geringen Werth.

14. Sulfate.

a. Natriumsulfat.

Die Verdünnungswärme der Natriumsulfatlösungen bei verschiedener Temperatur und mit einer Wassermenge von 100 bis 800 Molecülen habe ich schon in Band I, Seite 84 ff. untersucht, und aus der Untersuchung ergeben sich für 18° C. folgende Werthe:

	n	R
$(Na^2SO^4 . n H^2O , n H^2O)$	100	— 467c
	200	— 251
	400	— 100

Die Wärmetönung ändert sich um + 21 bis + 17 für jeden Grad.

An diese Bestimmungen schliessen sich die folgenden:

$(Na^2SO^4 . n H^2O , m H^2O)$

No.	n	m	s	a	t_a	t_b	t_c	E_b
1264	50	50	$\frac{1}{2}$	450gr	18,068°	17,975°	17,650°	— 674c
1265					18,370	17,955	17,800	— 653
1266					17,745	17,735	17,370	— 668

Die Salzlösung ist hier im unteren Behälter enthalten; die Berechnung geschieht deshalb für die Temperatur t_b nach der Formel (7) Seite 43; p ist 9,7 Grm. und $Q_c = -13^c$. Die Resultate, gültig für 18° C., sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

$(Na^2SO^4 . n H^2O , m H^2O)$

$n + m$	100	200	400	800
$n =$ 50	— 665c	— 1132c	— 1383c	— 1483c
100	—	— 467	— 718	— 818
200	—	—	— 251	— 351
400	—	—	—	— 100

Die Verdünnungswärme ist für die Natriumsulfatlösungen negativ und zwar recht beträchtlich; sie beeinflusst auch die Lösungswärme derselben. Für 400 Mol. Wasser fand ich die Lösungswärme gleich + 460c (siehe weiter unten); sie wird für andere Wassermengen:

n	50	100	200	400	800
$(Na^2SO^4, n H^2O)$	1843c	1178c	711c	460c	360c

b. Ammoniumsulfat.

Von Ammoniumsulfat wurden Lösungen mit 10 bis 100 Mol. Wasser untersucht; dieselben waren wie gewöhnlich im oberen Behälter enthalten, und die entsprechenden Versuche werden dann

nach der Formel (6) Seite 43 berechnet; nur im Versuch No. 1268 war die Salzlösung im unteren Behälter, und zur Berechnung dieses Versuches dient die Formel (7). Q_c folgt aus meinen Untersuchungen Band I, Seite 50; p ist 8 Grm.

$(N^2H^8.SO^4.nH^2O, mH^2O)$

No.	n	m	s	t_a	t_b	t_c	R
1267	10	20	$\frac{3}{4}$	18,470°	18,660°	18,140°	— 253°
1268	30	20	1	18,655	18,155	18,150	— 184
1269	50	50	$\frac{1}{2}$	18,285	18,530	18,302	— 193
1270				18,480	18,490	18,375	— 198
1271	100	100	$\frac{1}{4}$	18,457	18,575	18,482	— 126
1272				18,505	18,595	18,520	— 111

Aus diesen Versuchen erhält man die Verdünnungswärme der Ammoniumsulfatlösungen für 10 bis 200 Mol. Wasser:

$(N^2H^8.SO^4.nH^2O, mH^2O)$

$n + m$	30	50	100	200
$n = 10$	— 253°	— 437°	— 632°	— 750°
30	—	— 184	— 379	— 497
50	—	—	— 195	— 313
100	—	—	—	— 118

und für die Lösungswärme des Salzes, je nach der Wassermenge:

n	10	30	50	100	200	400
$(N^2H^8.SO^4, nH^2O)$	— 1570°	— 1823°	— 2007°	— 2202°	— 2320°	— 2370°

c. Magnesiumsulfat.

Lösungen von 20 bis 200 Mol. Wasser auf 1 Mol. Magnesiumsulfat wurden untersucht. Die Salzlösung war im oberen

Behälter desCalorimeter; Q_c folgt aus Band I, Seite 51, p ist 8 Grm.

$(MgSO^4 . n H^2O, m H^2O)$

No.	n	m	s	t_a	t_b	t_c	R_a
1273	20	30	1	18,490°	17,400°	18,130°	+ 279c
1274	50	50	½	18,215	18,445	18,355	+ 38
1275				18,250	18,190	18,248	+ 52
1276	100	100	¼	18,470	18,175	18,340	+ 75
1277				18,461	18,160	18,325	+ 64

Die Verdünnungswärme ist hier positiv und führt zu der folgenden Tabelle:

$n + m$	50	100	200
$n =$ 20	+ 279c	324c	393c
50	—	45	114
100	—	—	69

d. Zinksulfat.

Nach Marignac's Untersuchungen ist Q_c für 50, 100 und 200 Mol. Wasser resp. — 6, — 14 und — 16. Die übrigen Constanten sind wie beim Magnesiumsulfat.

$(ZnSO^4 . n H^2O, m H^2O)$

No.	n	m	s	t_a	t_b	t_c	R_a
1278	20	30	1	20,145°	18,930°	19,760°	+ 318c
1279	20	80	½	19,730	19,750	19,950	+ 367
1280	100	100	¼	19,785	19,278	19,530	+ 7
1281				19,785	19,162	19,475	+ 20
1282	50	150	¼	18,215	17,855	17,960	+ 62
1283				18,115	17,850	17,938	+ 83

Die Verdünnungswärme wird also:

$n + m$	50	100	200
$n =$ 20	+ 318°	367°	385°
50	—	49	67
100	—	—	18

e. Mangansulfat.

Nach Marignac ist Q_c für 50, 100 und 200 Mol. Wasser resp. — 13, — 20 und — 26. Die übrigen Constanten sind dieselben wie für Magnesiumsulfat.

$(MnSO^4 . nH^2O, mH^2O)$

No.	n	m	s	t_a	t_b	t_c	R_a
1284	20	30	1	18,560°	17,328°	18,400°	+ 532°
1285	50	150	½	19,435	18,950	19,138	254
1286			¼	19,135	18,800	18,955	266
1287	100	100	½	17,915	17,472	17,712	80
1288			¼	17,805	17,300	17,570	77

$n + m$	50	100	200
$n =$ 20	+ 532°	714°	792°
50	—	182	260
100	—	—	78

f. Kupfersulfat.

Kupfersulfat ist schwerer löslich als die besprochenen Sulfate, und die Lösungen desselben enthielten von 60 bis 200 Mol. Wasser. Wie vorher ist $p = 8$; dagegen war die Sulfatlösung im unteren Behälter enthalten, so dass die Berechnung der Versuche für die Temperatur t_b durch die Formel (7) Seite 43 geschieht. Q_{100} und Q_{200} sind resp. — 14 und — 18.

$(CuSO^4 . nH^2O , mH^2O)$

No.	n	m	s	a	t_a	t_b	t_c	R_b
1289	60	40	$\frac{1}{2}$	360	18,645°	19,255°	19,025°	25°
1290					18,995	19,220	19,162	58
1291	100	100	$\frac{1}{4}$	450	19,505	18,760	19,155	87
1292					19,477	18,750	19,130	64

$n + m$	100	200
$n =$ 60	41	116
100	—	75

Die Lösungswärme der vier letzten Sulfate bei verschiedener Wassermenge ist in der folgenden Tabelle enthalten (vergl. den Abschnitt: Lösungswärme).

$n =$	20	50	100	200	400
$(MgSO^4 , nH^2O)$	19857°	20136°	20181°	20250°	20280°
$(ZnSO^4 , nH^2O)$	18030	18348	18407	18420	18430
$(MnSO^4 , nH^2O)$	12968	13500	13682	13760	13790
$(CuSO^4 , nH^2O)$	—	—	15675	15750	15800

Für alle vier wasserfreien Sulfate ist die Lösungswärme positiv und wächst mit der Wassermenge; Natrium- und Ammoniumsulfat zeigen ein entgegengesetztes Verhalten, denn die Lösungswärme wird bei grösserer Wassermenge kleiner, erhält also einen geringeren positiven bez. grösseren negativen Werth (siehe oben). Die Verdünnungswärme des Sulfats ist auf Tafel IV graphisch dargestellt.

15. Bisulfate.

a. Kaliumbisulfat, $KHSO_4$.

Kaliumbisulfat wurde, ebenso wie Natrium- und Ammoniumbisulfat, in folgender Weise dargestellt. In einem grossen Platin-

tiegel wurde concentrirte Schwefelsäure, deren Gehalt an Hydrat genau bekannt war, abgewogen; alsdann ein äquivalentes Gewicht von reinem, trocknem, fein gepulvertem Kaliumsulfat, resp. Natrium- oder Ammoniumsulfat zugesetzt; die Mischung erwärmt sich stark unter theilweisem Schmelzen. Durch weitere Erwärmung wurde sie ganz geschmolzen und in diesem Zustande so lange erhalten, bis die geringe Wassermenge, welche die concentrirte Schwefelsäure stets enthält, entwichen war, und der Platintiegel mit dem Inhalt an Salz genau ein dem gewünschten Producte z. B. $KHSO_4$ entsprechendes Gewicht zeigte. Das geschmolzene Salz war nach dem Erstarren stark krystallinisch. Bezüglich der Lösungswärme dieser Salze vergleiche man den später folgenden Abschnitt.

Die Untersuchung über die Verdünnungswärme dieser Lösungen wurde wie die vorhergehenden durchgeführt. Die specifische Wärme der Lösungen ist nicht bekannt, und wurden daher die Versuche so geleitet, dass t_a und t_c sehr nahe gleich waren, d. h. dass die Temperatur der Mischung gleich derjenigen der ursprünglichen Salzlösung wurde; in diesem Falle verschwindet der Einfluss der specifischen Wärme der Lösungen (vergl. Seite 43). Wie vorher ist die Salzlösung im oberen Behälter enthalten, die Berechnung geschieht nach der Formel (6), p ist gleich 8 Grm.

$(KHSO^4 . n H^2O , m H^2O)$

No.	n	m	s	t_a	t_b	t_c	R_a
1293	20	30	1	19,210°	19,600°	19,370°	— 68°
1294				19,115	19,550	19,310	— 60
1295	50	50	$\frac{1}{2}$	19,457	19,480	19,488	+ 35
1296				19,457	19,460	19,476	+ 33
1297	100	100	$\frac{1}{4}$	19,617	19,433	19,560	+ 130
1298				19,525	19,400	19,502	+ 146
1299	200	200	$\frac{1}{8}$	19,697	19,505	19,640	+ 290
1300				19,635	19,400	19,552	+ 258
1301	400	400	$\frac{1}{16}$	19,710	19,233	19,495	+ 372
1302				19,710	19,180	19,470	+ 397

Die Resultate, d. h. die Verdünnungswärmen bei verschiedener Wassermenge, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt (vgl. Tafel VI).

$n + m$	50	100	200	400	800
$n =$ 20	— 64^c	— 30^c	+ 108^c	+ 382^c	+ 766^c
50	—	+ 34	+ 172	+ 446	+ 830
100	—	—	+ 138	+ 412	+ 796
200	—	—	—	+ 274	+ 658
400	—	—	—	—	+ 384

Da die Lösungswärme des Salzes, $KHSO_4$ für 200 Mol. Wasser — 3802^c beträgt (vergl. weiter unten), so wird dieselbe für verschiedene Wassermengen

$n =$	20	50	100	200	400	800
$(KHSO^4, nH^2O)$	— 3910^c	— 3974^c	— 3940^c	— 3802^c	— 3528^c	— 3144^c

b. Natriumbisulfat, $NaHSO_4$.

Die Versuche mit Natriumbisulfatlösungen konnten bei der grösseren Löslichkeit des Salzes bis auf Lösungen mit 10 Mol. Wasser ausgedehnt werden; übrigens sind sie ganz wie die eben besprochenen durchgeführt.

$(NaHSO^4 . nH^2O, mH^2O)$

No.	n	m	s	t_a	t_b	t_c	R_a
1303	10	90	$\frac{1}{2}$	19,520^0	19,200^0	19,530^0	+ 558^c
1304	20	80	$\frac{1}{2}$	19,620	18,962	19,160	122
1305	50	50	$\frac{1}{2}$	19,190	19,030	19,130	38
1306	100	100	$\frac{1}{4}$	19,335	19,145	19,277	138
1307				19,170	19,322	19,288	150
1308	200	200	$\frac{1}{8}$	19,335	19,276	19,342	267
1309				19,305	19,250	19,315	274
1310	400	400	$\frac{1}{16}$	19,715	19,375	19,560	240
1311				19,647	19,338	19,505	201

Aus diesen Versuchen findet man als Verdünnungswärme der Lösungen des Natriumbisulfats (vgl. Tafel VI)

$n + m$	20	50	100	200	400	800
$n = 10$	436^c	520^c	558^c	702^c	972^c	1193^c
20	—	84	122	266	536	756
50	—	—	38	182	452	672
100	—	—	—	144	414	634
200	—	—	—	—	270	490
400	—	—	—	—	—	220

Da die Lösungswärme des Natriumbisulfats, $NaHSO_4$, nach meinen Untersuchungen + 1193 bei 200 Mol. Wasser beträgt [1]), so wird dieselbe für andere Wassermengen:

n	10	20	50	100	200	400	800
$(NaHSO^4, nH^2O)$	+ 491^c	927^c	1011^c	1049^c	1193^c	1463^c	1683^c

c. Ammoniumbisulfat, $NH_4.SO_4H$.

$(NH^4.SO^4H.nH^2O, mH^2O)$

No.	n	m	s	t_a	t_b	t_c	R_a
1312	10	40	1	19,120°	18,340°	19,030°	486^c
1313	20	30	1	19,100	19,070	19,210	116
1314	50	50	½	18,990	18,790	18,950	111
1315				19,041	18,765	18,960	106
1316	100	100	¼	18,947	18,810	18,930	189
1317				18,945	18,826	18,940	200

[1]) Während ich als Lösungswärme für $NaHSO_4$ bei 200 Mol. Wasser und 17° C. + 1193^c gefunden habe (siehe den späteren Abschnitt), hat Herr Berthelot — 760^c für dieselbe Wassermenge bei 15° C. angegeben (Compt. rend. V, 77, p. 25 ff., auch Mec. chim. I, p. 533); der letzte Werth ist zweifellos ganz unrichtig.

No.	n	m	s	t_a	t_b	t_c	R_a
1318	200	200	$\frac{1}{8}$	18,865	18,840	18,890	273
1319				18,897	18,800	18,888	247
1320	400	400	$\frac{1}{16}$	18,275	18,088	18,202	309
1321				18,295	18,062	18,200	327

Die Versuche sind ganz wie die vorhergehenden durchgeführt und geben folgende Werthe für die Verdünnungswärme:

$n + m$	20	50	100	200	400	800
$n = 10$	370^c	486^c	594^c	788^c	1048^c	1366^c
20	—	116	224	418	678	996
50	—	—	108	302	562	880
100	—	—	—	194	454	772
200	—	—	—	—	260	578
400	—	—	—	—	—	318

Meine später folgenden Versuche über die Lösungswärme des Salzes bei 200 Mol. Wasser führen zu dem Werth -24^c bei 18,5° C.; also wird dieselbe für andere Wassermengen:

n	10	20	50	100	200	400	800
$(NH^4.SO^4H, nH^2O)$	-812^c	-442^c	-326^c	-218^c	-24^c	$+236^c$	$+554^c$

Die Verdünnungswärme der Lösungen dieser drei Bisulfate ist also positiv, mit Ausnahme derjenigen der concentrirten Kaliumbisulfatlösung, und die Lösungswärme dieser Salze wächst demnach stark mit der Wassermenge.

16. Nitrate.

a. Ammoniumnitrat.

Die Untersuchung über die Verdünnungswärme der Nitratlösungen wurden ganz wie die vorhergehenden durchgeführt. Die Berechnung der Versuche geschieht nach der Formel (6) Seite 43; p ist 8 Grm. und Q_c folgt aus meinen Versuchen Band 1, Seite 49 ff. Für Ammoniumnitrat ist Q_c für 50, 100 und Mol. Wasser resp. + 10, + 7 und + 6°.

$(N H^4 N O^3 . n H^2 O , m H^2 O)$

No.	n	m	s	t_a	t_b	t_c	R_a
1322	2,5	47,5	1	16,000°	19,018°	16,340°	— 2292°
1323	3	47	1	16,400	19,445	17,100	— 1958
1324	5	45	1	18,000	19,076	17,160	— 1651
1325	10	90	½	18,220	18,490	17,770	— 1262
1326				18,380	19,360	18,580	— 1237
1327	20	30	1	18,075	19,250	18,225	— 507
1328				17,320	18,620	17,550	— 501
1329	50	50	½	17,795	19,220	18,390	— 229
1330				17,810	19,210	18,400	— 206
1331				18,575	19,185	18,850	— 117
1332	100	100	¼	18,585	18,726	18,630	— 95
1333				18,475	18,660	18,540	— 103

$n + m$	3	5	10	20	50	100	200
n = 2,5	— 334°	— 641°	— 1259°	— 1789°	— 2292°	— 2509°	— 2614°
3	—	— 307	— 925	— 1455	— 1958	— 2175	— 2280
5	—	—	— 618	— 1148	— 1651	— 1868	— 1973
10	—	—	—	— 530	— 1033	— 1250	— 1355
20	—		—	—	— 503	— 720	— 825
50	—	—	—	—	—	— 217	— 322
100	—	—	—	—	—	—	— 105

Die Lösungswärme des Salzes für verschiedenen Wassergehalt wird:

n	3	5	10	20	50	100	200
$(NH^4.NO^3, nH^2O) =$	— 4040^c	— 4347^c	— 4965^c	— 5495^c	— 5998^c	— 6215^c	— 6320^c

b. Natriumnitrat.

$(NaNO^3.nH^2O, mH^2O)$

No.	n	m	s	t_a	t_b	t_c	E_a
1334	6	19	2	18,040^0	18,962^0	16,320^0	— 1131^c
1335	25	25	1	17,460	18,710	17,620	— 524
1336				17,660	18,577	17,660	— 502
1337	50	50	$\frac{1}{2}$	18,295	18,870	18,426	— 290
1338				18,382	17,726	18,400	— 283
1339	100	100	$\frac{1}{4}$	18,415	18,672	18,500	— 162
1340				18,435	18,538	18,440	— 170

$n + m$	25	50	100	200
$n = 6$	— 1131^c	— 1644^c	— 1930^c	— 2096^c
25	—	— 513	— 799	— 965
50	—	—	— 286	— 452
100	—	—	—	— 166

Mit Zugrundelegung dieser Werthe wird die Lösungswärme

n	6	25	50	100	200
$(NaNO^3, nH^2O)$	— 2934^c	— 4065^c	— 4578^c	— 4864^c	— 5030^c

c. Bleinitrat.

$(Pb N^2 O^6 . n H^2 O , m H^2 O)$

No.	n	m	s	t_a	t_b	t_c	R_a
1341	40	60	$\frac{1}{2}$	17,975°	18,765°	17,788°	—1208c
1342				18,045	18,710	17,762	—1247
1343	100	100	$\frac{1}{4}$	17,745	18,695	18,012	— 767
1344				17,780	18,675	18,025	— 748
1345	200	200	$\frac{1}{8}$	17,975	18,455	18,145	— 524
1346				17,975	18,386	18,112	— 511

$n + m$	100	200	400	$(Pb N^2 O^6 , n H^2 O)$
$n = 40$	—1227c	—1984c	—2501c	—5109c
100	—	— 757	—1274	—6336
200	—	—	— 517	—7093
400	—	—	—	—7610

d. Strontiumnitrat.

Für Strontiumnitratlösungen mit 50, 100 und 200 Mol. Wasser ist nach Marignac Q_c resp. + 8, —9 und —18.

$(Sr N^2 O^6 . n H^2 O , m H^2 O)$

No.	n	m	s	t_a	t_b	t_c	R_a
1347	20	30	1	17,140°	19,010°	16,880°	—1263c
1348	50	50	$\frac{1}{2}$	16,995	18,038	17,138	— 678
1349				17,790	18,015	17,525	— 685
1350	100	100	$\frac{1}{4}$	18,295	18,270	18,162	— 434
1351				18,292	18,240	18,152	— 410
1352	200	200	$\frac{1}{8}$	18,190	18,162	18,155	— 151
1353				18,215	18,050	18,112	— 147

$n + m$	50	100	200	400	(SrN^2O^6, nH^2O)
$n = 20$	— 1263c	— 1944c	— 2366c	— 2515c	— 2105c
50	—	— 681	— 1103	— 1252	— 3368
100	—	—	— 422	— 571	— 4049
200	—	—	—	— 149	— 4471
400	—	—	—	—	— 4620

e. Zinknitrat.

Nach Marignac ist hier für Lösungen mit 100 und 200 Mol Wasser Q_c gleich — 11 und — 15 zu setzen.

$(Zn\,N^2O^6 . n\,H^2O, m\,H^2O)$

No.	n	m	s	t_a	t_b	t_c	R_a
1354	10	90	$\frac{1}{2}$	20,540°	18,945°	19,710°	+ 1111c
1355	15	85	$\frac{1}{2}$	19,920	18,885	19,138	+ 198
1356	20	80	$\frac{1}{2}$	19,230	18,828	18,885	— 37
1357	50	50	$\frac{1}{2}$	18,863	18,790	18,775	— 92
1358	100	100	$\frac{1}{4}$	19,510	18,940	19,210	— 42
1359				19,755	18,915	18,825	— 38

Die Verdünnungswärme der Zinknitratlösungen wird nach diesen Versuchen positiv für concentrirte, negativ für schwächere Lösungen und zwar:

$n + m$	15	20	50	100	200
$n = 10$	+ 913c	1148c	1203c	1111c	1071c
15	—	235	290	198	158
20	—	—	55	— 37	— 77
50	—	—	—	— 92	— 132
100	—	—	—	—	— 40

Die Lösungswärme des wasserfreien Zinknitrats habe ich nicht quantitativ bestimmt; dieselbe ist aber positiv, während diejenige des Ammonium-, Natrium-, Blei- und Strontiumnitrats negativ ist; bei diesen vier Nitraten ist auch die Verdünnungswärme der Lösungen negativ, hingegen für Lösung von Zinknitrat mit weniger als 20 Mol. Wasser positiv.

f. Magnesiumnitrat.

Für Lösungen von Magnesiumnitrat mit 100 und 200 Mol. Wasser ist nach Marignac Q_c gleich — 19 und — 22 gesetzt.

$(Mg\,N^2\,O^6 . n\,H^2O , m\,H^2O)$

No.	n	m	s	t_a	t_b	t_c	R_a
1360	12	88	$\frac{1}{2}$	18,965°	18,968°	19,170°	364°
1361	15	85	$\frac{1}{2}$	18,815	18,930	18,970	102
1362	20	80	$\frac{1}{2}$	18,885	18,970	18,927	— 48
1363	50	50	$\frac{1}{2}$	19,635	18,963	19,270	— 40
1364	100	100	$\frac{1}{4}$	19,320	19,002	19,155	— 13
1365				19,275	19,005	19,145	+ 25
1366	200	200	$\frac{1}{8}$	19,137	19,095	19,122	+ 45
1367				19,095	19,040	19,075	+ 57

$n + m$	15	20	50	100	200	400
$n = 12$	262°	412°	404°	364°	370°	421°
15	—	150	142	102	108	159
20	—	—	— 8	— 48	— 42	+ 9
50	—	—	—	— 40	— 34	+ 17
100	—	—	—	—	+ 6	+ 57
200	—	—	—	—	—	+ 51

g. Mangannitrat.

In diesen Versuchen wird Q_c nach Marignac für 100 und 200 Mol. Wasser gleich — 14 und — 20.

$(Mn\,N^2O^6 . n\,H^2O , m\,H^2O)$

No.	n	m	s	t_a	t_b	t_c	R_a
1368	10	90	$\frac{1}{2}$	19,535°	18,725°	19,655°	1541c
1369	15	85	$\frac{1}{2}$	19,425	18,828	19,250	607
1370	20	80	$\frac{1}{2}$	19,580	18,940	19,200	247
1371	50	50	$\frac{1}{2}$	19,545	19,005	19,275	13
1372	100	100	$\frac{1}{4}$	19,400	19,202	19,312	43
1373				19,440	19,195	19,322	21
1374	200	200	$\frac{1}{8}$	19,413	19,213	19,322	72
1375				19,385	19,175	19,290	79

$n + m$	15	20	50	100	200	400
$n = 10$	934c	1294c	1528c	1541c	1573c	1648c
15	—	360	594	607	639	714
20	—	—	234	247	279	354
50	—	—	—	13	45	120
100	—	—	—	—	32	107
200	—	—	—	—	—	75

h. Kupfernitrat.

Q_c ist nach Marignac — 12 für Lösungen mit 100 und 200 Mol. Wasser.

$(Cu\,N^2O^6 . n\,H^2O , m\,H^2O)$

No.	n	m	s	t_a	t_b	t_c	R_a
1376	10	90	$\frac{1}{2}$	18,950°	18,875°	19,312°	776c
1377	12	88	$\frac{1}{2}$	19,435	18,964	19,240	302
1378	15	85	$\frac{1}{2}$	19,035	18,755	18,813	32
1379	20	80	$\frac{1}{2}$	19,235	18,920	18,890	— 164
1380	50	50	$\frac{1}{2}$	19,397	18,912	19,080	— 128
1381	100	100	$\frac{1}{4}$	19,193	19,312	19,240	— 48
1382				19,300	19,270	19,272	— 46

$n + m$	12	15	20	50	100	200
$n = 10$	474c	744c	940c	904c	776c	729c
12	—	270	466	430	302	255
15	—	—	196	160	32	— 15
20	—	—	—	— 36	— 164	— 211
50	—	—	—	—	— 128	— 175
100	—	—	—	—	—	— 47

17. Acetate.

a. Ammoniumacetat.

Der Werth von Q_c ist hier gleich 37 zu setzen; sonst ist alles unverändert dasselbe wie in den vorhergehenden Versuchen.

$(NH^4 . C^2H^3O^2 . nH^2O, mH^2O)$

No.	n	m	s	t_a	t_b	t_c	R_a
1383	2	48	1	20,420°	18,500°	20,230°	+1494c
1384	5	95	$\frac{1}{2}$	20,100	19,275	19,915	1081
1385	10	90	$\frac{1}{2}$	20,070	19,285	19,745	725
1386	25	25	1	18,857	18,260	18,780	202
1387	50	50	$\frac{1}{2}$	20,235	20,060	20,223	139
1388				19,965	19,850	19,975	123
1389	100	100	$\frac{1}{4}$	20,087	19,705	19,920	87
1390				19,713	19,725	19,745	96

$n + m$	5	10	25	50	100	200
$n = 2$	+ 544c	900c	1292c	1494c	1625c	1716c
5	—	356	748	950	1081	1172
10	—	—	392	594	725	816
25	—	—	—	202	333	424
50	—	—	—	—	131	222
100	—	—	—	—	—	91

b. Kaliumacetat.

Hier ist nach Marignac's Untersuchungen Q_c für 25, 50 und 100 Mol. Wasser gleich + 20, + 15 und + 12 zu setzen.

$(K C^2 H^3 O^2 . n H^2 O , m H^2 O)$

No.	n	m	s	t_a	t_b	t_c	R_a
1391	5	20	2	18,520°	18,295°	20,960°	+ 1236°
1392	10	40	2/3	19,597	19,078	19,840	603
1393	25	25	1	19,132	18,500	18,990	158
1394				19,100	18,456	18,950	156
1395	50	50	1/2	18,295	18,248	18,330	107
1396				18,200	18,220	18,267	105
1397	100	100	1/4	19,635	18,855	19,260	63
1398				19,400	18,815	19,128	83

$n + m$	10	25	50	100	200
$n =$ 5	790°	1236°	1393°	1499°	1572°
10	—	446	603	709	782
25	—	—	157	263	336
50	—	—	—	106	179
100	—	—	—	—	73

c. Natriumacetat.

Nach meinen Untersuchungen beträgt Q_c für 50 und 100 Mol. Wasser resp. + 21 und 17.

$(Na C^2 H^3 O^2 . n H^2 O , m H^2 O)$

No.	n	m	s	t_a	t_b	t_c	R_a
1399	10	40	1	18,990°	19,210°	19,610°	416°
1400	25	25	1	18,787	18,000	18,490	84
1401	50	50	1/2	19,020	18,245	18,662	55
1402				18,980	18,125	18,578	49

$n + m$	25	50	100
$n = 10$	332c	416c	468c
25	—	84	136
50	—	—	52

d. Zinkacetat.

Für Q_c fand Marignac bei 100, 200 und 400 Mol. Wasser resp. + 92, 81 und 70.

$(Zn\,C^4H^6O^4 . n\,H^2O , m\,H^2O)$

No.	n	m	s	t_a	t_b	t_c	R_a
1403	50	50	$\frac{1}{2}$	19,023°	19,538°	19,900°	+ 1204c
1404				20,010	18,135	19,725	1174
1405	100	100	$\frac{1}{4}$	19,723	19,200	19,750	1060
1406				19,721	19,162	19,730	1058
1407	200	200	$\frac{1}{8}$	19,717	19,615	19,790	910
1408				19,745	19,600	19,790	862

$n + m$	100	200	400
$n = 50$	1189c	2248c	3134c
100	—	1059	1945
200	—	—	886

Die Verdünnungswärme der untersuchten vier Acetatlösungen ist also überall positiv und zwar recht beträchtlich. Die Lösungswärme dieser Salze im wasserfreien Zustande ist ebenfalls positiv.

---

18. Ammoniumtartrat.

Bei der Berechnung dieser Versuche ist Q_c gleich + 56 gesetzt.

$(N^2H^8.C^4H^4O^6.nH^2O, mH^2O)$

No.	n	m	s	t_a	t_b	t_c	R_a
1409	21	79	½	20,230°	19,932°	19,460°	— 1013c
1410				19,210	19,805	19,125	— 1014
1411	30	70	½	19,480	19,765	19,290	— 718
1412	50	50	½	19,395	19,950	19,470	— 366
1413	100	100	¼	19,665	19,642	19,590	— 233
1414				19,695	19,610	19,595	— 223
1415	200	200	¼	19,797	19,612	19,690	— 105
1416				19,795	19,500	19,630	— 126

$n + m$	30	50	100	200	400
$n = 21$	— 296c	— 648c	— 1014c	— 1242c	— 1358c
30	—	— 352	— 718	— 946	— 1062
50	—	—	— 366	— 594	— 710
100	—	—	—	— 228	— 344
200	—	—	—	—	— 116

19. Carbonate.

a. Kaliumcarbonat, K_2CO_3.

Die Versuche sind wie die vorhergehenden durchgeführt und für die Temperatur, t_a, der Lösung nach der Formel (6) Seite 43 berechnet; p ist wie vorher 8 Grm. und Q_c nach Marignac — 19, — 30, — 39 und — 50 für 50, 100, 200 und 400 Mol. Wasser.

$(K^2CO^3.nH^2O, mH^2O)$

No.	n	m	s	t_a	t_b	t_c	R_a
1417	10	40	1	18,340°	18,562°	18,375°	— 130c
1418				18,620	18,535	18,420	— 115
1419	50	50	½	18,435	18,560	18,342	— 279
1420				18,427	18,535	18,320	— 289

No.	n	m	s	t_a	t_b	t_c	E_a
1421	100	100	$\frac{1}{4}$	18,320	18,830	18,525	— 199
1422				18,357	18,562	18,410	— 186
1423	200	200	$\frac{1}{8}$	18,460	18,523	18,472	— 155
1424				18,447	18,500	18,455	— 148

$n + m$	50	100	200	400
$n =$ 10	— 122°	— 406°	— 598°	— 749°
50	—	— 284	— 476	— 627
100	—	—	— 192	— 343
200	—	—	—	— 151

b. Natriumcarbonat, Na_2CO_3.

Die Salzlösung war im unteren Behälter des Calorimeters enthalten; die Versuche werden deshalb nach der Formel (7) Seite 43 für die Temperatur t_b berechnet. Q_c ist nach meinen Untersuchungen für 50, 100 und 200 Mol. Wasser resp. +1, — 22 und — 50; p wie vorher 8 Grm.

$(Na^2CO^3 . nH^2, mH^2O)$

No.	n	m	s	t_a	t_b	t_c	E_b
1425	30	20	1	19,280°	19,830°	19,000°	— 556°
1426				19,215	18,935	18,725	— 628
1427	50	50	$\frac{1}{2}$	18,320	18,760	18,188	— 640
1428				18,307	18,162	18,120	— 412
1429	100	100	$\frac{1}{4}$	18,317	18,302	18,195	— 411

$n + m$	50	100	200
$n =$ 30	— 556°	— 1190°	— 1601°
50	—	— 634	— 1046
100	—	—	— 411

c. Ammoniumbicarbonat, $NH_4.CO_3H$.

Wegen der Schwerlöslichkeit des Salzes enthielt die concentrirteste Lösung 40 Mol. Wasser auf 1 Mol. Salz. Die Salzlösung befand sich im oberen Behälter; sie enthielt auf 1 Mol. Kohlensäure 1,048 Mol. Ammoniak, also eine geringe Menge Ammoniak mehr als der Formel entsprechend.

$(NH^4.CO^3H.nH^2O, mH^2O)$

No.	n	m	s	t_a	t_b	t_c	R_a
1430	40	60	$\frac{1}{2}$	19,285°	19,205°	19,135°	— 170°
1431				19,217	19,165	19,085	— 182
1432	100	100	$\frac{1}{4}$	18.957	19,000	18,950	— 106
1433				18,980	18,540	18,725	— 117
1434	200	200	$\frac{1}{8}$	18,735	18,790	18,750	— 93
1435				18,807	18,745	18,762	— 100

$n + m$	100	200	400
$n =$ 40	— 176°	— 288°	— 384°
100	—	— 112	— 208
200	—	—	— 96

20. Haloidsalze.

Die Versuche über die Verdünnungswärme der wässrigen Lösungen der Chloride wurden ganz wie die vorhergehenden durchgeführt (vergl. Seite 39); wenn nicht besonders angegeben, befindet sich die zu verdünnende Lösung im oberen, das Wasser dagegen im unteren Behälter des Calorimeters; die Berechnung geschieht alsdann nach der Formel (6) Seite 43. Der Werth von Q_c folgt aus meinen Untersuchungen Band 1, Seite 46 ff.; für Lösungen, die ich nicht selbst gemessen habe, werden die Bestimmungen von Marignac benutzt und mitgetheilt. Die folgenden Mittheilungen können also wesentlich auf die Angabe

der Beobachtungsdaten und der aus diesen abgeleiteten Werthe beschränkt werden.

a. Natriumchlorid.

Schon im ersten Bande Seite 85 ff. habe ich Versuche über die Verdünnungswärme der Chlornatriumlösungen bei verschiedener Temperatur mitgetheilt; aus denselben geht die folgende Wärmetönung hervor:

Reaction	n	Wärmetönung
$(Na^2Cl^2 . _{(n+1)} H^2O , n H^2O)$	100	$-495^c + 12{,}5\,t$
	200	$-332 + 12{,}0\,t$

(in der Tabelle l. c. Seite 88 steht infolge eines Schreibfehlers für n 50 und 100 anstatt 100 und 200). Für eine Temperatur von 19,3° und auf 1 Mol. NaCl berechnet, erhält man

$$(NaCl . 51\,H^2O , 50\,H^2O) = -127^c$$
$$(NaCl . 101\,H^2O , 100\,H^2O) = -50.$$

In dem folgenden Versuche ist eine 10 Mol. Wasser enthaltende Lösung mit 40 Mol. Wasser verdünnt.

$(NaCl . n\,H^2O , m\,H^2O)$

No.	n	m	s	t_a	t_b	t_c	R_a
1436	10	40	1	19,335°	18,230°	17,855°	-528^c

Dieses Resultat mit den eben besprochenen zusammengefasst, giebt:

$n + m$	50	100	200
$n =$ 10	-528^c	-655^c	-705^c
50	—	— 127	— 177
100	—	—	— 50

b. Ammoniumchlorid.

$(NH^4Cl . n H^2O , m H^2O)$

No.	n	m	s	t_a	t_b	t_c	R_a
1437	10	15	2	18,962°	18,950°	18,762°	— 87°
1438	25	25	1	18,840	18,908	18,840	— 31
1439				18,795	18,890	18,802	— 37
1440	50	50	½	18,865	18,860	18,860	— 4
1441				18,895	18,750	18,815	— 13
1442	100	100	¼	18,885	18,778	18,828	+ 9
1443				18,885	18,800	18,845	— 9

$n + m$	25	50	100	200
$n =$ 10	— 87°	— 121°	— 129°	— 129°
25	—	— 34	— 42	— 42
50	—	—	— 8	— 8
100	—	—	—	— 0

c. Calciumchlorid.

Für Calciumchloridlösungen benutze ich die für Q_c aus Marignac's Untersuchungen folgenden Werthe — 40, — 49 und — 55 resp. für 50, 100 und 200 Mol. Wasser.

$(Ca Cl^2 . n H^2O , m H^2O)$

No.	n	m	s	t_a	t_b	t_c	R_a
1444	10	90	½	18,940°	18,335°	19,690°	2314°
1445				20,040	18,300	19,785	2395
1446	20	80	½	19,620	18,800	19,346	716
1447				19,510	18,770	19,305	717
1448	50	50	½	19,360	18,640	19,060	130
1449	50	150	¼	18,935	18,610	18,760	262
1450				18,655	18,505	18,630	319

$n + m$	20	50	100	200
$n =$ 10	1639[c]	2225[c]	2355[c]	2515[c]
20	—	586	716	876
50	—	—	130	290
100	—	—	—	160

d. Magnesiumchlorid.

$(MgCl^2 . n H^2O , m H^2O)$

No.	n	m	s	t_a	t_b	t_c	R_a
1451	10	90	$\frac{1}{2}$	18,875°	17,212°	19,330°	3524[c]
1452				19,285	16,960	19,130	3529
1453	20	30	1	19,555	18,040	19,660	920
1454							
1455	50	50	$\frac{1}{2}$	19,632	19,326	19,645	291
1456				19,665	19,322	19,652	277
1457	100	100	$\frac{1}{2}$	19,200	18,000	18,650	206
1458				18,725	17,988	18,412	205

$n + m$	20	50	100	200
$n =$ 10	2322[c]	3222[c]	3526[c]	3731[c]
20	—	920	1204	1409
50	—	—	284	489
100	—	—	—	205

Q_c ist nach Marignac für 50, 100 und 200 Mol. Wasser resp. — 40, — 49 und — 58.

e. Zinkchlorid.

($Zn Cl^2 . n H^2 O , m H^2 O$)

No.	n	m	s	t_a	t_b	t_c	B_a
1459	5	95	$\frac{1}{2}$	22,035°	17,805°	21,765°	6809^c
1460	10	90	$\frac{1}{2}$	20,385	17,760	20,750	4960
1461	20	80	$\frac{1}{2}$	19,785	17,755	20,170	3657
1462	50	50	$\frac{1}{2}$	18,980	18,455	19,540	1502
1463				20,345	18,340	20,150	1482
1464	100	100	$\frac{1}{4}$	19,530	18,600	19,288	825
1465				19,405	18,630	19,240	821
1466	200	200	$\frac{1}{8}$	19,095	18,590	18,895	401
1467				19,037	18,565	18,850	374

Hier ist nach Marignac Q_{100} gleich + 7 und Q_{200} gleich — 7 gesetzt worden.

$n + m$	10	20	50	100	200	400
$n =$ 5	1849^c	3152^c	5317^c	6809^c	7632^c	8020^c
10	—	1303	3468	4960	5783	6171
20	—	—	2165	3657	4480	4868
50	—	—	—	1492	2315	2703
100	—	—	—	—	823	1211
200	—	—	—	—	—	388

Die Verdünnungswärme des Zinkchlorid ist sehr beträchtlich; eine Lösung von 1 Mol. in 5 Mol. Wasser, d. h. $Zn Cl_2 . 5 H_2 O$, zeigt bei der Verdünnung bis auf 400 Mol. Wasser eine Wärmeentwicklung von 8020^c. Da nun wasserfreies Zinkchlorid, wenn es in 400 Mol. Wasser gelöst wird, eine Wärmetönung von 15750^c giebt, so wird also durch Auflösen desselben in 5 Mol. Wasser nur 7730^c oder weniger als die Hälfte der Lösungswärme entwickelt.

f. Kupferchlorid, $CuCl_2$.

($CuCl^2 . n H^2O , m H^2O$)

No.	n	m	s	t_a	t_b	t_c	R_b
1468	10	8	$\frac{5}{5}$	20,350°	19,000°	23,660°	1321°
1469	18	12	$\frac{5}{5}$	18,155	19,060	20,700	1083
1470	30	20	1	17,865	20,475	20,410	878
							R_a
1471	10	90	$\frac{1}{5}$	20,120	18,120	20,555	4052
1472	20	80	$\frac{1}{5}$	20,095	17,920	19,680	2422
1473	20	30	1	19,615	17,505	20,220	1702
1474	50	50	$\frac{1}{5}$	18,835	17,410	18,505	714
1475				18,335	17,285	18,195	712
1476	100	100	$\frac{1}{5}$	18,045	17,538	17,915	460
1477				18,205	17,475	17,960	456

In den drei ersten Versuchen befand sich die Kupferchloridlösung im unteren Behälter des Calorimeters, weshalb die Wärmetönung, R_b, für die Temperatur t_b berechnet wird; in den anderen Versuchen war dieselbe wie gewöhnlich im oberen Behälter, und das Resultat wird für die Temperatur t_a berechnet (vergl. Seite 43). Nach Marignac ist Q_c gleich — 6, — 22 und — 29, resp. für c gleich 50, 100 und 200. Die Summe der Wärmetönungen der drei ersten Versuche ist 3282° und gilt für n gleich 10 und m gleich 40; der Unterschied zwischen der Wärmetönung in den Versuchen No. 1471 und 1474—75 ist 3339° und gilt ebenfalls für die Verdünnung der 10 Mol. Wasser enthaltenden Lösung mit 40 Molecülen. Ebenfalls entspricht die Summe der Wärmetönung der Versuche No. 1473 und 1474—75, oder 2415°, derjenigen des Versuches No. 1472 oder 2422°; die Uebereinstimmung dieser Zahlen ist demnach recht befriedigend. Aus den Versuchsdaten sind die folgenden Werthe berechnet:

$(Cu Cl^2 . n H^2 O , m H^2 O)$

$n + m$	20	30	50	100	200
$n = 10$	1630^c	2458^c	3336^c	4052^c	4510^c
20	—	828	1706	2422	2880
30	—	—	878	1594	2052
50	—	—	—	716	1174
100	—	—	—	—	458

g. Nickelchlorid, $NiCl_2$.

$(Ni Cl^2 . n H^2 O , m H^2 O)$

No.	n	m	s	t_a	t_b	t_c	R_a
1478	20	30	1	18,623^0	18,750^0	19,940^0	1068^c
1479	50	50	$\frac{1}{2}$	20,015	18,860	19,585	313
1480				19,915	18,780	19,500	311
1481	100	100	$\frac{1}{4}$	20,610	20,455	20,590	211
1482				20,680	20,378	20,580	197
1483	200	200	$\frac{1}{8}$	20,523	20,495	20,525	116
1484				20,490	20,470	20,495	110

Wie gewöhnlich ist $p = 8$; Q_c ist nach Marignac — 44, — 60 und — 75 für c gleich 50, 100 und 200 gesetzt worden. Die Verdünnungswärme des Nickelchlorids ist demnach:

$n + m$	50	100	200	400
$n = 20$	1068^c	1380^c	1584^c	1697^c
50	—	312	516	629
100	—	—	204	317
200	—	—	—	113

h. Natriumjodid, Kaliumbromid und Kaliumcyanid.

In der Berechnung der Versuche wird für Jodnatrium und Bromkalium Q_c resp. — 11 und — 25; der entsprechende Werth für Cyankalium ist unbekannt; p ist wie gewöhnlich 8.

	No.	n	m	s	t_a	t_b	t_c	R_a
Na J	1485	10	90	$\frac{1}{2}$	18,385°	18,650°	18,055°	— 1029°
	1486	20	80	$\frac{1}{2}$	18,255	18,860	18,426	— 572
	1487	50	50	$\frac{1}{2}$	18,790	18,838	18,730	— 152
	1488				19,097	18,890	18,900	— 166
K Br	1489	10	40	1	18,935	19,150	18,240	— 770
K Cy	1490	62,5	87,5	$\frac{1}{3}$	18,637	18,657	18,625	— 69

Die Versuche mit Bromkalium und Cyankalium sollen nur dazu dienen, den Charakter der Verdünnungswärme dieser Lösungen anzudeuten. Für Jodnatrium folgt:

$(\mathrm{Na\,J} \,.\, n\,\mathrm{H^2O}, m\,\mathrm{H^2O})$

$n + m$	20	50	100
$n = 10$	— 457°	— 870°	— 1029°
20	—	— 413	— 572
50	—	—	— 159

B. Untersuchungen über die Constitution der wasserhaltigen Salze.

(Aus Journal für praktische Chemie [2] Band 18, Seite 1—63.)

Der Zweck dieser Arbeit ist, durch die thermische Analyse der wasserhaltigen Verbindungen zu einer genaueren Kenntniss der Natur derselben zu gelangen; besonders habe ich mich bemüht, die Wärmetönung, welche der Bindung der einzelnen Wassermolecüle des Salzes entspricht, zu messen. Ich gebe hier erst die experimentellen Grundlagen und werde dann am Schlusse die gewonnenen Resultate zusammenstellen und discutiren.

I.

Experimenteller Theil.

Die Untersuchungsmethode bestand darin, dass die Lösungswärme der fraglichen Salze, sowohl diejenige der wasserfreien, als der wasserhaltigen Verbindung mit grösserem oder geringerem Wassergehalte bestimmt wurde. Bezeichnet

L_0 die Lösungswärme der wasserfreien Verbindung,

L_c diejenige der Verbindung mit dem Maximum an Wassergehalt, d. h. mit c Mol. Wasser und

L_n diejenige der nur n Mol. Wasser enthaltenden Verbindung;

so ist $L_o - L_c$ die Wärmetönung bei der Aufnahme sämmtlicher c Wassermolecüle, $L_o - L_n$ diejenige bei der Aufnahme der ersten n Mol. Wasser.

Wenn nun

$$\frac{L_o - L_c}{c} = \frac{L_o - L_n}{n},$$

d. h. wenn die mittlere Wärmetönung, mit welcher sämmtliche Wassermolecüle des Salzes aufgenommen werden, gleich der mittleren Wärmetönung ist, mit welcher die ersten n Molecüle gebunden werden, so kann man gewöhnlich daraus schliessen, dass sämmtliche Wassermolecüle mit gleich grosser Wärmetönung gebunden werden. Eigenthümliche Verhältnisse können freilich mitunter hierbei zu einem Irrthum führen, wie ich unten zeigen werde, und ist es deshalb sicherer, mehrere Beobachtungen für verschiedene Wassergehalte durchzuführen. Ist aber obige Gleichung nicht befriedigt, so kann man bestimmt auf eine ungleiche Bindung der einzelnen Wassermolecüle schliessen. Gewöhnlich wird man dann finden, dass die ersten Wassermolecüle mit grösserer Wärmetönung gebunden werden, als die folgenden, aber man trifft doch auch viele Beispiele, in denen dieses wenigstens scheinbar nicht der Fall ist, da einige Wassermolecüle mit geringerer Wärmetönung, als die darauf folgenden, gebunden werden. Aeltere Versuche über diesen Gegenstand sind wohl nur in geringer Anzahl vorhanden; dazu sind sie theils weniger genau durchgeführt, theils unvollständig, und will ich sie deshalb hier nicht näher besprechen, nur werde ich auf einzelne Werthe weiter unten zurückkommen.

Die Entwässerung der fraglichen Salze geschah in einem grösseren Trockenapparat, dessen Temperatur genau regulirt werden konnte. Um den Wassergehalt des Salzes so nahe wie möglich einer ganzen Anzahl von Molecülen zu nähern, wurde ein bestimmtes Gewicht des Salzes abgewogen, und das Entwässern desselben unterbrochen, wenn der Gewichtsverlust sich dem gewünschten näherte. Der Wassergehalt wurde alsdann durch die Analyse festgestellt.

Die Wassermenge des Calorimeters, welche zur Lösung der Salze verwendet wurde, war so gewählt, dass die Lösungen desselben Salzes stets dieselbe Concentration erhielten,

und zwar betrug die Wassermenge der entstandenen Lösungen gewöhnlich 400 Mol. auf je zwei Aequivalente Metall, z. B. für Na_2SO_4, Na_2HPO_4 und SrN_2O_6, und demnach 800 Mol. für $Na_4P_2O_7$; nur in einzelnen Fällen war eine Abweichung nothwendig. Die Wassermenge des Salzes wurde in der Art berücksichtigt, dass so viele Wassermolecüle weniger zur Lösung benutzt wurden, als das Salz selbst enthielt; z. B. während 400 Mol. Wasser zur Lösung von Na_2SO_4 verwendet wurden, betrug die Wassermenge nur 390 Mol. für $Na_2SO_4 . 10H_2O$, weil das Salz schon 10 Mol. enthielt. Gewöhnlich wurde $\frac{1}{12}$ Mol. des Salzes abgewogen, und betrug demnach die Wassermenge der Lösung 600 Grm. Da 400 Mol. Wasser 7200 Grm. entsprechen, so wird ein Fehler von 0,01° in der Ablesung des Thermometers 72° entsprechen, und ist demnach eine Unsicherheit in den beiden letzten Ziffern der Zahlen, welche die Wärmetönung angeben, wahrscheinlich, obgleich sie wohl selten den Grenzwerth erreicht. Die Temperatur des Wassers und diejenige der zu lösenden Salze war etwa 18° C.

In den unten folgenden Tabellen, welche das Detail der Versuche enthalten, bezeichnet wie vorher

- m die Molecularformel des fraglichen Körpers,
- s das gelöste Gewicht des Körpers, als Bruchtheil eines Molecüls,
- a die Wassermenge der entstandenen Lösung,
- p den Wasserwerth des Calorimeters (gewöhnlich 6 Grm.),
- t_1 und t_2 die Temperaturen vor und nach der Lösung,
- R das Resultat aufs Molecül berechnet, und zwar nach der Formel

$$R = \frac{1}{s}(a + p)(t_2 - t_1).$$

---

1. Pyrophosphorsaures Natron, $Na_4P_2O_7 . 10H_2O$.

Das pyrophosphorsaure Natron krystallisirt bekanntlich mit 10 Mol. Wasser, und keine Beobachtungen deuten auf eine verschiedene Bindung der einzelnen Wassermolecüle. Nach den

unten folgenden Versuchen ist die Lösungswärme des wasserfreien und des zehnfach gewässerten Salzes

$$\begin{array}{ll} Na_4P_2O_7 & +11850^c \\ Na_4P_2O_7 . 10\,H_2O & -11670 \end{array}$$

und die mittlere Wärmetönung der Bindung der Wassermolecüle demnach

$$\frac{L_0 - L_{10}}{10} = \frac{11850^c + 11670^c}{10} = 2352^c.$$

Zur Entscheidung der Frage, ob alle Wassermolecüle des Salzes unter gleich grosser Wärmetönung gebunden werden, musste die Lösungswärme einiger entwässertet Salze gemessen werden.

Das pyrophosphorsaure Natron verwittert nur sehr schwach an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur; selbst bei 50° verliert es nur langsam Wasser, bei etwa 100° geht aber die ganze Wassermenge sehr schnell fort. Die Wassermenge der theilweise entwässerten Salze betrug 1,480, 5,074 und 5,962 Molecüle.

No.	m	s	$a+p$	t_1	t_2	r
1491	$Na_4P_2O_7$	$\frac{1}{21}$	606	16,880°	17,700°	+ 11926^c
1492				16,925	17,735	+ 11780
1493	$Na_4P_2O_7 . 1{,}480\,H_2O$	$\frac{1}{13}$	606	18,210	19,110	+ 8272
1494				18,015	18,920	+ 8226
1495	$Na_4P_2O_7 . 5{,}074\,H_2O$	$\frac{1}{21}$	606	18,650	18,640	— 145
1496				18,640	18,633	— 102
1497	$Na_4P_2O_7 . 5{,}962\,H_2O$	$\frac{1}{13}$	606	18,000	17,765	— 2187
1498				18,170	17,940	— 2091
1499	$Na_4P_2O_7 . 10\,H_2O$	$\frac{1}{21}$	606	19,745	18,945	— 11635
1500				19,655	18,850	— 11708

Die folgende Tabelle enthält die Lösungswärme der untersuchten Salze und die aus denselben abgeleitete mittlere Wärmetönung für die Bindung der Wassermolecüle.

n	Lösungswärme des Salzes $Na_4P_2O_7 . n H_2O$	Mittlere Wärmetönung bei der Aufnahme der n Wassermolecüle
0	11850^c	—
1,480	8249	3601 : 1,480 = 2433^c
5,074	— 123	11973 : 5,074 = 2360
5,962	— 2139	13989 : 5,962 = 2346
10,000	— 11670	23520 : 10,000 = 2352

Die mittlere Wärmetönung bei der Aufnahme der einzelnen Wassermolecüle ist demnach fast genau dieselbe. Freilich fällt die Wärmetönung für das erste Wassermolecül etwas höher aus, als für die übrigen; da aber die Differenz nur 80^c beträgt, so darf man diese geringe Abweichung Beobachtungsfehlern zuschreiben, und ist demnach die Wärmetönung bei der Aufnahme der einzelnen Wassermolecüle gleich gross und beträgt durchschnittlich 2352^c.

2. Phosphorsaures Natron, $Na_2HPO_4 . 12 H_2O$.

Nach den unten folgenden Versuchen ist die Lösungswärme des wasserfreien und des 12 Mol. Wasser enthaltenden Salzes

Na_2HPO_4 + 5640^c
$Na_2HPO_4 . 12 H_2O$ — 22830.

Die 12 Mol. Wasser werden demnach mit einer Wärmetönung von 28470^c aufgenommen, und die mittlere Wärmetönung für 1 Mol. Wasser beträgt 2372^c, sehr nahe derselbe Werth, wie beim pyrophosphorsauren Natron. Doch tritt bei näherer Betrachtung ein wesentlicher Unterschied hervor.

Das phosphorsaure Natron bildet bekanntlich ein Salz mit 7 Mol. Wasser. Dieses Salz krystallisirt aus der Lösung bei höherer Temperatur, und am leichtesten erhält man dasselbe beim Abkühlen des im Krystallwasser geschmolzenen Salzes $Na_2HPO_4 . 12 H_2O$ und Trennung der in beträchtlicher Menge gebildeten

deten Krystalle durch Absaugen der Mutterlauge in einem erwärmten Trichter. Es ist schwierig, den Wassergehalt genau auf 7 Mol. zu erhalten, weil leicht eine geringe Menge der Mutterlauge krystallisirt und den Wassergehalt erhöht. Das von mir benutzte Salz zeigte einen Wassergehalt von 7,55 Molecülen.

Ferner beobachtete ich, dass sowohl dieses Salz, als das 10 Mol. enthaltende schnell über Kalk verwittern, bis der Rest nur etwa 2 Mol. Wasser enthält. Letzteres Salz scheint sich auch zu bilden, wenn das geschmolzene Salz mit 10 Mol. siedend entwässert wird; alsdann scheidet sich ein krystallinisches Salz aus, dessen Wassermenge jedenfalls unter 3 Mol. beträgt; es war demnach nothwendig, auch dieses Salz zu untersuchen. Das von mir benutzte Salz zeigte bei der Analyse 2,02 Mol. Wasser. Mit der Zeit geht auch der grösste Theil dieses Wassers bei der Aufbewahrung über Kalk fort, aber doch enthielt das Salz nach mehreren Wochen noch etwa $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser.

Auch habe ich ein Salz mit 9,98 Mol. Wasser. durch schwaches Verwittern in der Luft erhalten, der thermischen Analyse unterworfen. Die Versuche sind die folgenden:

No.	m	s	$a+p$	t_1	t_2	r
1501	Na_2HPO_4	$\frac{1}{12}$	606	17,550	18,330	+ 5672
1502				17,630	18,400	+ 5600
1503	$Na_2HPO_4 . 2{,}02\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	17,685	17,620	— 473
1504				17,745	17,690	— 399
1505	$Na_2HPO_4 . 7{,}55\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	19,755	17,975	— 12944
1506				19,660	17,900	— 12798
1507	$Na_2HPO_4 . 9{,}98\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	18,945	16,440	— 18216
1508				20,130	17,610	— 18325
1509	$Na_2HPO_4 . 12\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	19,870	16,730	— 22834
1510				20,150	17,012	— 22820

Für die drei theilweise entwässerten Salze kommen wir demnach zu den folgenden Werthen:

Wassermenge.	Lösungswärme.
9,98 Mol.	— 18270^c
7,55 „	— 12870
2,02 „	— 436,

während das Salz mit 12 Mol. Wasser — 22830^c gegeben hat; die mittlere Hydratwärme für 1 Mol. Wasser wird also

$$\frac{L_{2{,}02} - L_{12}}{9{,}98} = \frac{-436^c + 22830^c}{9{,}98} = 2244^c$$

$$\frac{L_{7{,}55} - L_{12}}{4{,}45} = \frac{-12870^c + 22830^c}{4{,}45} = 2238^c$$

$$\frac{L_{9{,}98} - L_{12}}{2{,}02} = \frac{-18270^c + 22830^c}{2{,}02} = 2257^c$$

Diese drei Werthe sind als gleich gross zu betrachten, und folgt daraus, dass die letzten 10 Molecüle (vom 3. bis zum 12.) des Krystallwassers gleichen Werth haben, und dass die Wärmetönung bei der Bindung jedes Molecüls 2244^c beträgt. Man hätte erwarten können, dass ein Unterschied zwischen der ersten und der letzten Hälfte dieser 10 Molecüle, weil ein Salz mit 7 Mol. Wasser bekannt ist, sich herausstellen würde, aber die Versuche reden unzweideutig gegen diese Annahme. Dagegen werden die beiden ersten Molecüle Wasser, welche das wasserfreie Salz aufnimmt, mit grösserer Wärmetönung gebunden.

Das oben untersuchte Salz enthielt 2,02 Mol. Wasser und zeigte eine Lösungswärme von — 436^c; wird zu dieser Grösse

$$0{,}02 \,.\, 2244^c = 45^c$$

hinzuaddirt, so folgt die Lösungswärme des Salzes mit 2 Mol. Wasser zu — 391^c. Da nun das wasserfreie Salz eine Lösungswärme von + 5640^c besitzt, so findet die Bindung der beiden ersten Wassermolecüle unter einer Wärmeentwicklung von 6031^c statt, also durchschnittlich für jedes Molecül 3015^c. Die beiden ersten Wassermolecüle werden demnach durchschnittlich unter einer um 771^c grösseren Wärmetönung gebunden, als jedes der folgenden 10 Molecüle.

Salz.	Lösungswärme.	Hydratwärme.
Na_2HPO_4	+ 5640^c	6030^c = 2.3015^c
$Na_2HPO_4.2H_2O$	— 390	
$Na_2HPO_4.12H_2O$	—22830	22440 = 10.2244

Das Salz mit 7 Mol. Wasser liegt in der Mitte zwischen den beiden letzten sowohl bezüglich seiner Wassermenge, als seiner Lösungswärme; die 5 Mol. Wasser sind demnach in derselben Art gebunden, wie die 5 letzten, welche das Salz aufnehmen kann.

Das Salz $Na_2HPO_4.2H_2O$, dessen Wassermolecüle stärker gebunden sind, ist eben dasjenige Salz, welches resultirt, wenn die Säure und die Basis sich ohne Abscheidung von Wasser verbinden, denn

$$2NaOH + PO_4H_3 = Na_2HPO_4.2H_2O.$$

Vielleicht liegt hierin die Erklärung der stärkeren Bindung der ersten 2 Mol. Wasser.

---

3. Schwefelsaures Natron, $Na_2SO_4.10H_2O$.

Durch Erhitzen einer bei 30° gesättigten Lösung des zehnfach gewässerten Salzes scheidet sich bekanntlich ein Salz aus der Lösung, welches lange als wasserfrei angesehen wurde; doch erinnere ich mich irgendwo gelesen zu haben, dass das Salz 1 Mol. Wasser enthalten sollte, und ich habe diese Angabe völlig bestätigt gefunden. Das Salz resultirt sowohl beim Erhitzen der bei 30° concentrirten Lösung, als auch bei der Concentration der Mutterlauge, welche nach Abtrennung der Krystalle entsteht; es lässt sich leicht von der Mutterlauge auf dem Saugtrichter trennen und zeigt bei der Analyse etwa 1,1 Mol. Wasser. Durch die Existenz des Salzes $Na_2SO_4.H_2O$ erklärt sich auch das von Herrn Coppet (Compt. rend. 79, 167) beobachtete Phänomen, dass wasserfreies Salz mit Wasser zusammengebracht eine Temperaturerhöhung hervorbringt, die sogar den Siedepunkt des Wassers übersteigen kann, da sich in diesem Falle das einfach gewässerte Salz bildet. Das Salz verliert bei schwachem Erwärmen leicht sein Wasser, und wasserfreies Salz bleibt als lockere Masse

zurück. Ich habe nun sowohl dieses, als verschiedene in trockner Luft mehr oder weniger verwitterte Salze der thermischen Analyse unterworfen. Die Lösungswärme derselben ist durch die folgenden Versuche bestimmt.

No.	m	s	$a+p$	t_1	t_2	r
1511	Na_2SO_4 [1]	$\frac{1}{10}$	727	17,000	17,060	+ 436[c]
1512				17,612	17,678	+ 480
1513	$Na_2SO_4 . 0{,}83\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	18,585	18,380	— 1490
1514				18,545	18,350	— 1418
1515	$Na_2SO_4 . 1{,}10\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	18,585	18,295	— 2109
1516				18,085	17,800	— 2072
1517	$Na_2SO_4 . 1{,}73\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	18,500	18,055	— 3236
1518				18,400	17,955	— 3236
1519	$Na_2SO_4 . 2{,}35\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	18,870	18,270	— 4363
1520				18,865	18,265	— 4363
1521	$Na_2SO_4 . 5{,}34\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	18,300	16,920	— 10036
1522				18,805	17,430	— 10000
1523	$Na_2SO_4 . 10\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	607	18,260	15,685	— 18756
1524				18,220	15,645	— 18756

Bezeichnen wir mit n die Anzahl der Wassermolecüle des Salzes und mit L_n die Lösungswärme desselben, dann liegen jetzt folgende Werthe zur Betrachtung vor.

n	0	0,83	1,10	1,73	2,35	5,34	10
L_n	+ 460[c]	— 1454[c]	— 2090[c]	— 3236[c]	— 4363[c]	— 10020[c]	— 18760[c]

Berechnen wir nun die Werthe der mittleren Wärmetönung nach

$$\frac{L_n - L_{10}}{10 - n} = h,$$

[1]) Durch Schmelzung völlig entwässertes Salz.

d. h. die Wärmetönung für 1 Mol. Wasser beim Uebergang des n-fach gewässerten in das zehnfach gewässerte Salz, dann erhalten wir folgende Werthe für h:

n	0	0,83	1,10	1,73	2,35	5,34
h	1922^c	1887^c	1873^c	1877^c	1882^c	1875^c

Die Werthe von h zeigen deutlich, dass die neun letzten Wassermolecüle mit gleich grosser Wärmetönung gebunden werden, dass dagegen die Aufnahme des ersten Molecüls von einer stärkeren Wärmetönung begleitet ist. Dadurch ist auch die Existenz des einfach gewässerten Salzes exact dargethan, es ist aber dies auch das einzige Salz zwischen dem wasserfreien und dem zehnfach gewässerten Salz, welches durch die thermische Analyse nachgewiesen wird.

Für das Salz mit 1,10 Mol. Wasser war die Lösungswärme -2090^c; da dieselbe sich für jedes Molecül um 1873^c ändert, so wird die Lösungswärme für das einfach gewässerte Salz $-2090 + 0{,}10 \cdot 1873 = -1903^c$ oder abgerundet -1900^c.

Die thermischen Constanten für das schwefelsaure Natron sind demnach:

Salz.	Lösungswärme.	Hydratwärme.
Na_2SO_4	$+ 460^c$	$2360^c = 1 \cdot 2360^c$
$Na_2SO_4 . H_2O$	$- 1900$	
$Na_2SO_4 . 10\,H_2O$	$- 18760$	$16860 = 9 \cdot 1873$

Das erste Wassermolecül wird mit einer Wärmetönung von 2360^c aufgenommen, während jedes der folgenden nur 1873^c giebt. Das erste Wassermolecül wird demnach vom schwefelsauren Natron genau mit derselben Wärmetönung gebunden, wie jedes der 10 Molecüle des pyrophosphorsauren Natrons.

---

4. Kohlensaures Natron, $Na_2CO_3 . 10\,H_2O$.

Meine Untersuchungen über die Lösungswärme des kohlensauren Natrons mit verschiedenem Wassergehalt sind in der folgenden Tabelle enthalten.

No.	m	s	$a+p$	t_1	t_2	r
1525	Na_2CO_3	$\frac{1}{12}$	606	18,120	18,900	+ 5672[c]
1526				18,100	18,870	+ 5600
1527	$Na_2CO_3 . H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	17,850	18,160	+ 2254
1528				17,870	18,180	+ 2254
1529	$Na_2CO_3 . 2{,}007\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	18,015	18,020	+ 36
1530				18,000	18,000	0
1531				17,880	17,880	0
1532	$Na_2CO_3 . 2{,}234\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	18,400	18,340	— 436
1533				18,300	18,240	— 436
1534	$Na_2CO_3 . 2{,}280\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	17,502	17,420	— 596
1535				18,622	18,542	— 582
1536	$Na_2CO_3 . 2{,}965\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	18,060	17,785	— 2000
1537				17,860	17,590	— 1963
1538	$Na_2CO_3 . 4{,}062\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	18,310	17,710	— 4363
1539				18,700	18,100	— 4363
1540	$Na_2CO_3 . 4{,}430\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	18,600	17,900	— 5090
1541				18,565	17,872	— 5040
1542	$Na_2CO_3 . 4{,}889\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	18,800	17,925	— 6363
1543				19,300	18,420	— 6400
1544	$Na_2CO_3 . 5{,}397\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	18,770	17,730	— 7563
1545				18,645	17,625	— 7417
1546	$Na_2CO_3 . 5{,}956\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	19,115	17,975	— 8290
1547				18,952	17,811	— 8297
1548	$Na_2CO_3 . 6{,}955\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	18,400	16,935	— 10653
1549				18,960	17,490	— 10690
1550	$Na_2CO_3 . 8{,}048\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	19,675	17,920	— 12762
1551				19,400	17,655	— 12689
1552	$Na_2CO_3 . 8{,}745\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	18,750	16,830	— 13962
1553				18,775	16,862	— 13912
1554	$Na_2CO_3 . 10\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	19,840	17,620	— 16143
1555				19,800	17,575	— 16179

Die Resultate dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, in welcher die erste Spalte die Wassermolecüle (n) des Salzes angiebt, die zweite die Lösungswärme des entsprechenden Salzes $Na_2CO_3 . n H_2O$.

n	Lösungswärme.	Mittlere Wärmetönung bei der Bindung des Wassers pro 1 Mol. H_2O.	
		Intervall.	Wärmetönung.
0	+ 5636^c	—	—
1	+ 2254	—	—
2,007	+ 12	von 0 bis 1 Mol. H_2O	3382^c
2,234	— 436	„ 1 „ 2,007 „	2234
2,280	— 589	„ 2,007—4,062 „	2129
2,965	— 1980	„ 4,062—5,956 „	2076
4,062	— 4363	„ 5,956—8,048 „	2118
4,430	— 5065	„ 8,048—10,000 „	1764
4,889	— 6380		
5,397	— 7490		
5,956	— 8294	0 — 1	3382
6,955	— 10670	1 — 2	2234
8,048	— 12725	2 — 8	2109
8,745	— 13937	8 — 10	1764
10,000	— 16161	—	—

Stellt man die Zahlen der ersten Tabelle graphisch zusammen, so beobachtet man leicht, dass die Werthe für 2,007, 4,062, 5,956 und 8,048 Mol. Wasser sehr nahe in einer geraden Linie liegen, was mit den Zahlen der zweiten Tabelle, welche die mittlere Wärmetönung bei der Aufnahme der Wassermolecüle enthält, übereinstimmt, denn sie ist fast constant im Intervall von 2,007 bis 8,048. Berechnet man nach der Methode der kleinsten Quadrate den wahrscheinlichsten mittleren Werth, so erhält man 2109^c für 1 Mol. Wasser. Von 8 bis 10 Mol. Wasser ist die Wärmetönung weit geringer, sie beträgt nur 1764^c.

Berechnet man die Lösungswärme der untersuchten Salze

unter der Voraussetzung, dass die Wassermolecüle vom 2. bis zum 8. Mol. mit einer Wärmeentwicklung von 2109^c, vom 8. bis zum 10. dagegen mit 1764^c aufgenommen werden, so erhält man die folgenden Resultate:

n	Lösungswärme.			
	Berechnet.	Gefunden.	Differenz	
2,007	+ 5^c	+ 12^c	+ 7^c	
2,234	— 473	— 436	+ 37	
2,280	— 570	— 589	— 19	
2,965	— 2014	— 1980	+ 34	
4,062	— 4328	— 4363	— 35	
4,430	— 5105	— 5065	+ 40	
4,889	— 6073	— 6380		— 307^c
5,397	— 7144	— 7490		— 346
5,956	— 8321	— 8294	+ 27	
6,955	— 10429	— 10670		— 241
8,048	— 12735	— 12725	+ 10	
8,745	— 13938	— 13937	+ 1	
10,000	— 16162	— 16160	+ 2	

Die kleinen Differenzen zwischen den berechneten und den durch den Versuch gefundenen Werthen liegen ganz innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler; nur für zwei Salze, $Na_2CO_3 + 5H_2O$ und $Na_2CO_3 + 7H_2O$, ist die gefundene Lösungswärme bedeutend stärker negativ als nach der Berechnung, mit anderen Worten, es wird das Wasser in diesen beiden Salzen mit etwas grösserer Wärmeentwicklung gebunden, als in den benachbarten 4, 6 und 8 Mol. enthaltenden, und bilden sich demnach wohl bestimmte Hydrate.

Auf eine ganze Anzahl von Wassermolecülen berechnet erhält man folgende Werthe für die Lösungswärme der Salze mit verschiedenem Wassergehalt, und für die Wärmetönung bei der successiven Aufnahme der Wassermolecüle.

n	Lösungswärme des Salzes $Na_2CO_3 . n H_2O$.	Wärmetönung bei der Aufnahme des n-ten Wassermolecüls.	
0	+ 5636^c	—	
1	+ 2254	3382^c	5616^c
2	+ 20	2234	
3	— 2089	2109	4218
4	— 4198	2109	
5	— 6634	2436	4219
6	— 8416	1782	
7	— 10765	2349	4218
8	— 12634	1869	
9	— 14398	1764	3527
10	— 16161	1763	

Diese Zahlen sprechen deutlich für die Existenz wasserhaltiger Salze mit 1, 2, 5, 7 und 10 Mol. Wasser. Das Salz mit 1 Mol. Wasser bildet sich leicht beim Verwittern der anderen Salze in trockner Luft bei gewöhnlicher Temperatur. Das Salz mit 2 Mol. Wasser scheidet sich aus dem geschmolzenen, zehnfach gewässerten Salze in der Siedehitze und lässt sich leicht von der Mutterlauge mittelst des Aspirators auf einem erwärmten Trichter trennen; dasselbe Salz bildet sich auch durch Concentration der abfiltrirten Mutterlauge. Ich habe das Salz mehrmals dargestellt und analysirt, es enthielt stets 2 Mol. Wasser. Die Angabe, dass sich das Salz mit 1 Mol. Wasser durch Concentration des geschmolzenen, zehnfach gewässerten Salzes ausscheidet, ist demnach nicht richtig, es enthält 2 Mol. Wasser. Die Salze mit 5, 7 und 10 Mol. Wasser bilden sich unter bekannten Umständen; das ebenfalls dargestellte Hydrat mit 6 Mol. Wasser scheint dagegen nicht durch die thermische Analyse nachgewiesen, doch dürfte ein Salz mit 8 Mol. Wasser nach den obigen Zahlen wahrscheinlich sein.

Das Salz mit 2 Mol. Wasser, dessen Bildung leicht und constant verläuft, hat gerade die der Summe der Componenten

entsprechende Zusammensetzung, nämlich Natronhydrat und Kohlensäurehydrat

$$2\,NaOH + CO_3H_2 = Na_2CO_3 + 2\,H_2O,$$

ebenso wie das orthophosphorsaure Natron mit 2 Mol. Wasser, welches sich ebenfalls durch Concentration des geschmolzenen Salzes bildet, der Gleichung

$$2\,NaOH + PO_4H_3 = Na_2HPO_4 + 2\,H_2O$$

entspricht; beide Salze verlieren leicht das eine Wassermolecül und bilden einfach gewässerte Salze.

---

5. Kohlensaures Kali, $K_2CO_3 . \frac{1}{2} H_2O$.

No.	m	s	$a+p$	t_1	t_2	r
1556	K_2CO_3	$\frac{1}{12}$	606	16,680°	17,570°	+ 6472°
1557				16,610	17,505	+ 6508
1558	$K_2CO_3 + \frac{1}{2}H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	17,565	18,155	+ 4290
1559				17,462	18,050	+ 4276
1560	$K_2CO_3 + \frac{1}{2}H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	18,055	18,005	— 364
1561				17,985	17,930	— 400

Das krystallisirte kohlensaure Kali verliert leicht 1 Mol. Wasser und bildet ein Salz, $K_2CO_3 + {}^1/_2 H_2O$, welches erst bei höherer Temperatur ganz wasserfrei wird. Die Lösungswärme dieser drei Salze ist

Salze	Lösungswärme	Hydratwärme
K_2CO_3	+ 6490°	2210° = ½ . 4420°
$K_2CO_3 . \frac{1}{2}H_2O$	+ 4280	4660 = 1 . 4660
$K_2CO_3 . \frac{1}{2}H_2O$	— 380	

Die ½ Mol. Wasser werden vom wasserfreien Salz mit einer Wärmeentwicklung von 6870° gebunden, das erste halbe Molecül dagegen mit 2210°, und es scheint demnach die ganze Wassermenge

unter gleich grosser Wärmetönung aufgenommen zu werden, obgleich das letzte halbe Molecül stärker zurückgehalten wird. Die mittlere Wärmetönung beträgt 4580^c pro Mol. Wasser; sie ist demnach bedeutend grösser als diejenige, mit welcher die ersten Wassermolecüle vom wasserfreien kohlensauren Natron aufgenommen werden; sehr wahrscheinlich können sich demnach unter günstigen Umständen wasserreichere Verbindungen bilden.

---

6. Schwefelsaures Kadmiumoxyd, $CdSO_4 . \frac{5}{3} H_2O$.

No.	m	s	$a+p$	t_1	t_2	r
1562	$CdSO_4$	$\frac{1}{12}$	606	16,300°	17,775°	+ 10726^c
1563				16,300	17,780	+ 10763
1564	$CdSO_4 . 0{,}918 H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	16,612	17,500	+ 6458
1565				17,938	18,820	+ 6414
1566	$CdSO_4 . 2{,}661 H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	17,365	17,730	+ 2654
1567				17,445	17,815	+ 2691

Aus den Versuchsresultaten findet man für die normale Anzahl Wassermolecüle:

Salz.	Lösungswärme.	Hydratwärme.
$CdSO_4$	+ 10740^c	4690^c = 1 . 4690^c
$CdSO_4 . H_2O$	+ 6050	
$CdSO_4 . \frac{5}{3} H_2O$	+ 2660	3390 = $\frac{5}{3}$. 2034

Die Wärmetönung bei der Aufnahme des ersten Wassermolecüls beträgt demnach 4690^c, während sie für die nächsten $\frac{5}{3}$ Mol. nur 3390^c ist, d. h. für 1 Mol. durchschnittlich 2034^c, oder bedeutend kleiner als für das erste Wassermolecül. Ob die letzten $\frac{5}{3}$ Molecüle mit gleicher Kraft gebunden sind, mag zunächst unentschieden sein; vorläufig können wir die Hydratationswärme des Kadmiumsulfats durch die Formel

$$(CdSO^4, \tfrac{5}{3} H_2O) = 8080^c = 4690^c + \tfrac{5}{3} . 2034^c$$

ausdrücken. Bemerkenswerth ist, dass die Lösungswärme des Salzes mit dem Maximum an Wassergehalt positiv ist, was auf ein Vermögen stärker gewässerte Verbindungen zu bilden hinweist. Die Grösse der Wärmetönung des ersten Molecüls ist gleich derjenigen des letzten Wassermolecüls des kohlensauren Kalis.

---

7. Schwefelsaure Magnesia, $MgSO_4 . 7H_2O$.

Die Lösungswärme des wasserfreien, des einfach und des siebenfach gewässerten Salzes ist nach unten mitgetheilten Versuchen

$MgSO_4$ + 20280^c
$MgSO_4 . H_2O$ + 13300
$MgSO_4 7H_2O$ — 3800.

Wollte man nun annehmen, dass die sechs letzten Wassermolecüle in gleicher Art gebunden seien, so würde die Wärmetönung für die Bindung eines Molecüls Wasser 2850^c betragen. Eine nähere Untersuchung zeigt aber, dass die Phänomene bei diesem Salze weniger einfach sind, und musste daher der Einfluss sämmtlicher sieben Wassermolecüle bestimmt werden.

Um die Möglichkeit einer Verwechselung zu vermeiden, wurde die Wassermenge eines jeden Salzes durch zwei Analysen bestimmt, und sämmtliche sieben Hydrate, so wie auch das wasserfreie Salz wurden zwei Mal dargestellt, und für jede Reihe von Salzen die Lösungswärme derselben durch doppelte Versuche gemessen. Die Lösungswärme jedes dieser Salze ist demnach das Resultat von vier Wasserbestimmungen und vier calorimetrischen Messungen. Die Beobachtungen sind in der folgenden Tabelle enthalten.

No.	m	s	$a+p$	t_1	t_2	r
1568	$MgSO_4$	$\frac{1}{12}$	606	15,540°	18,345°	20361^c
1569				15,750	18,530	20217
1570	$MgSO_4$	$\frac{1}{12}$	606	16,085	18,860	20326
1571				16,225	19,005	20216

No.	m	s	$a+p$	t_1	t_2	r
1572	$MgSO_4 . 1{,}043\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	16,710°	18,535°	13272[c]
1573				17,575	19,375	13090
1574	$MgSO_4 . 1{,}102\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	17,020	18,810	13016
1575				17,162	18,970	13148
1576	$MgSO_4 . 1{,}976\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	16,660	18,175	11017
1577				16,720	18,230	10981
1578	$MgSO_4 . 2{,}297\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	16,455	17,845	10108
1579				16,452	17,840	10093
1580	$MgSO_4 . 2{,}906\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	16,400	17,445	7600
1581				16,410	17,460	7636
1582	$MgSO_4 . 3{,}062\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	17,415	18,450	7526
1583				17,425	18,455	7490
1584	$MgSO_4 . 3{,}991\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	17,428	18,226	4349
1585				17,425	18,020	4327
1586	$MgSO_4 . 4{,}022\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	18,635	19,200	4109
1587				18,527	19,095	4131
1588	$MgSO_4 . 5{,}056\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	17,950	18,210	1891
1589				17,980	18,240	1891
1590	$MgSO_4 . 5{,}065\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	17,975	18,230	1854
1591				17,855	18,112	1868
1592	$MgSO_4 . 5{,}928\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	18,445	18,445	0
1593				18,400	18,400	0
1594	$MgSO_4 . 5{,}983\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	17,675	17,665	— 73
1595				17,612	17,605	— 50
1596	$MgSO_4 . 6{,}047\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	18,350	18,320	— 218
1597				18,280	18,250	— 218
1598	$MgSO_4 . 6{,}999\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	18,325	17,800	— 3818
1599				18,100	17,580	— 3781
1600	$MgSO_4 . 7{,}025\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	19,825	19,300	— 3818
1601				18,120	17,600	— 3781

Durch Interpolation lässt sich nun die Lösungswärme der Salze mit 1, 2, 3, 4, 5, 6 und 7 Mol. Wasser berechnen. Die folgende Tabelle enthält die auf diese Weise gefundenen Werthe, so wie auch die resultirenden mittleren Werthe.

Resultate der Versuche.		Ergänzung auf eine ganze Anzahl Wassermolec.	Lösungswärme des Salzes $MgSO_4 . n H_2O$.		
Anzahl der Wassermolecüle im Salz.	Lösungswärme		n	jede Versuchsreihe.	Mittelwerth.
0	20270c	—	0	20270c	20280c
0	20290	—		20290	
1,043	13181	+ 98c	1	13279	13300
1,102	13082	+ 231		13313	
1,976	11000	— 54	2	10946	11050
2,297	10100	+ 1060		11160	
2,906	7618	— 335	3	7283	7490
3,062	7508	+ 199		7707	
3,991	4338	— 29	4	4309	4240
4,022	4120	+ 49		4169	
5,056	1891	+ 119	5	2010	2010
5,065	1861	+ 139		2000	
5,928	0	— 152	6	— 152	— 100
5,983	— 61	— 36		— 97	
6,047	— 218	+ 174		— 44	
6,999	— 3800	—	7	— 3800	— 3800
7,025	— 3800	—		— 3800	

Die in der letzten Spalte enthaltenen Werthe, welche die Lösungswärme des wasserfreien Magnesiumsulfats und der sieben Hydrate desselben angeben, zeigen graphisch dargestellt ein höchst eigenthümliches Bild. Die Linie, welche die Beobachtungen verbindet, wird nämlich eine vierfach gebrochene, zickzackförmige. Bekanntlich ist das erste Wassermolecül des Salzes bedeutend stärker gebunden, als die übrigen, aber für die sechs nächsten Molecüle sollte man keine grössere Verschiedenheit in der Bindung erwarten. Eine nähere Betrachtung der Linie, welche die

Lösungswärme der verschiedenen Hydrate darstellt, zeigt aber, dass diejenige der ein-, drei-, fünf- und siebenfach gewässerten Salze sehr nahe in einer geraden Linie liegen, während die Werthe für die zwei-, vier- und sechsfach gewässerten Salze abwechselnd über und unter die Linie fallen. Wenn alle Werthe in einer geraden Linie liegen, so deutet dies an, dass die Lösungswärme für jedes Wassermolecül des Salzes sich um gleichviel ändert. Da aber hier die gerade Linie nur jedes zweite Salz aufnimmt, so zeigt dieses, dass die Lösungswärme beim Magnesiumsulfat sich regelmässig für je zwei Mol. Krystallwasser ändert (7, 5, 3, 1). Die Abweichungen der zwei-, vier- und sechsfach gewässerten Salze von der geraden Linie sind so beträchtlich, dass sie weit über die äussersten Grenzen der Beobachtungsfehler hinausgehen.

Berechnet man aus der für die ein-, drei-, fünf- und siebenfach gewässerten Salze gefundenen Lösungswärme mittelst der Methode der kleinsten Quadrate die Werthe, welche der geraden Linie entsprechen würden, so erhält man:

	Gefunden.	Berechnet.	Differenz.	Mittlere Differenz.
$MgSO_4 . 1H_2O$	13300c	13251c	+ 49	± 70
$MgSO_4 . 3H_2O$	7490	7577	— 87	
$MgSO_4 . 5H_2O$	2010	1903	+ 107	
$MgSO_4 . 7H_2O$	— 3800	— 3771	— 39	
$MgSO_4 . 2H_2O$	11050	10413	+ 637	± 657
$MgSO_4 . 4H_2O$	4240	4740	— 500	
$MgSO_4 . 6H_2O$	— 100	— 934	+ 834	

d. h. die Lösungswärme der zwei-, vier- und sechsfach gewässerten Salze gehorcht anderen Gesetzen als diejenige der ein-, drei- fünf- und siebenfach gewässerten Salze; für die letztgenannten ist die Aenderung der Lösungswärme annähernd der Aenderung im Wassergehalt proportional.

Die folgende Tabelle enthält nun die Lösungswärme, wie sie aus den Versuchen folgt, und die daraus berechnete Wärmetönung bei der successiven Bindung der Wassermolecüle.

n	Lösungswärme d. Salzes $MgSO_4 n H_2O$.	Wärmetönung b. d. Aufnahme des $n$ten Wassermolecüls.
0	20280^c	—
1	13300 [1])	6980^c
2	11050	2250
3	7490	3560
4	4240	3250
5	2010	2230
6	— 100	2110
7	— 3800	3700

Das 1. Wassermolecül wird demnach mit einer Wärmetönung von 6980^c, das 2., 5. und 6. Mol. durchschnittlich nur mit 2200^c, das 3., 4. und 7. Mol. dagegen durchschnittlich mit 3500^c aufgenommen.

Dass diese Verschiedenheit in der Wärmetönung bei der Aufnahme der einzelnen Wassermolecüle auf einer verschiedenen molecularen Anordnung, je nachdem die Wassermenge des Salzes sich ändert, beruht, unterliegt wohl keinem Zweifel. Das erste Molecül wird mit 6980^c gebunden; die Wärmetönung ist demnach etwa das Doppelte derjenigen, welche bei den anderen Molecülen beobachtet wird; bekanntlich ist auch das erste Wassermolecül bedeutend stärker gebunden als die übrigen und lässt sich nur durch starkes Erhitzen vom Salze trennen. Ein Unterschied in der Bindung der übrigen 6 Mol. Wasser ist wohl aber bisher nicht beobachtet worden.

Zunächst ist es auffallend, dass die Aenderung in der Wärmetönung bei der Aufnahme dieser sechs Molecüle nicht regelmässig ist. Aus der Tabelle ergiebt sich, dass

---

[1]) Favre giebt (Compt. rend. 1872) für die Lösungswärme dieses Hydrats den Werth 10990^c, welche Zahl einen bedeutenden Irrthum enthält; die Zahl entspricht sehr nahe der Lösungswärme des zweifach gewässerten Salzes.

das	2.	und	3.	Molecül	zusammen	5810^c
„	4.	„	5.	„	„	5480
„	6.	„	7.	„	„	5810

geben, und man könnte daraus vielleicht den Schluss ziehen:

1) dass die Salze mit 1, 3, 5 und 7 Mol. Wasser eine ähnliche Constitution besitzen, und
2) dass das Wasser als Doppelmolecül auftritt.

Ferner zeigt die Tabelle, dass die Wärmetönung für

							Differenz.
das	1.	und	2.	Molecül	zusammen	9230^c	2430^c
„	3.	„	4.	„	„	6810	
„	5.	„	6.	„	„	4340	2470

Bei dieser Betrachtungsweise sieht man die Wärmetönung sich regelmässig ändern, und zwar ist die Differenz von 2 zu 2 Mol. dieselbe. Auch dieses Verhalten deutet darauf hin, dass die Wassermolecüle paarweise auftreten, und

3) dass die Salze mit 2, 4 und 6 Mol. Wasser in ihrer Constitution sich nähern,

was auch aus der etwa gleich grossen Wärmetönung des 3. und 4. Mol. (3560 und 3250^c) und des 5. und 6. Mol. (2230 und 2110^c) hervorzugehen scheint.

Der Grund für die geringe Wärmetönung des 2. Mol. und die hohe Wärmetönung des 7. Mol. möchte wohl in der molecularen Aenderung, welche bei der Ueberführung des Salzes mit einer ungleichen Anzahl Wassermolecüle in das Salz mit einer geraden Anzahl und umgekehrt stattfindet, zu suchen sein.

Sehr wahrscheinlich ist die Wärmetönung bei der Bindung des 3. und 4. Wassermolecüls gleich gross, ebenso wie für das 5. und 6., und die zwischen dem 3. und 4. Mol. gefundene Differenz stammt wohl aus der Schwierigkeit, völlig homogene Hydrate zu erhalten. Unter dieser Voraussetzung sind die wahrscheinlichsten Werthe die folgenden:

n	Lösungswärme des Salzes $MgSO_4 . n H_2O$			Wärmetönung b. d. Aufnahme des n-ten Wasser molecüls.
	Berechnung	Versuch	Differenz	
0	20280^c	20280^c	0	—
1	13300	13300	0	6980^c
2	11000	11050	+ 50	2300
3	7600	7490	— 110	3400
4	4200	4240	+ 40	3400
5	2030	2010	— 20	2170
6	— 140	— 100	+ 40	2170
7	— 3800	— 3800	0	3660

Die Wärmetönung für die Aufnahme sämmtlicher 7 Mol. Wasser beträgt 24080^c, die mittlere Wärmetönung pro 1 Mol. Wasser ist 3440^c und gleich derjenigen des 3. und 4. Molecüls.

8. Schwefelsaures Zinkoxyd, $ZnSO_4 . 7 H_2O$.

Die Untersuchung über die Lösungswärme der Hydrate des schwefelsauren Zinkoxyds habe ich ganz in derselben Art durchgeführt, wie die oben besprochene.

No.	m	s	$a+p$	t_1	t_2	r
1602	$ZnSO_4$	$\frac{1}{12}$	606	17,255	19,800	18507^c
1603				17,375	19,905	18398
1604	$ZnSO_4$	$\frac{1}{12}$	606	16,600	19,135	18434
1605				16,050	18,580	18398
1606	$ZnSO_4 . 1{,}134 H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	17,735	19,055	9600
1607				17,780	19,110	9672

No.	m	s	$a+p$	t_1	t_2	r
1608	$ZnSO_4 . 1{,}995 H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	17,450	18,510	7708
1609				17,475	18,525	7636
1610	$ZnSO_4 . 2{,}420 H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	15,963	16,875	6632
1611				16,010	16,915	6581
1612	$ZnSO_4 . 3{,}022 H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	18,145	18,860	5200
1613				18,110	18,830	5236
1614	$ZnSO_4 . 4{,}040 H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	18,725	19,200	3455
1615				18,715	19,182	3396
1616	$ZnSO_4 . 5{,}061 H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	18,940	19,100	1164
1617				18,900	19,062	1177
1618	$ZnSO_4 . 5{,}970 H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	18,952	18,838	— 829
1619				18,875	18,775	— 727
1620	$ZnSO_4 . 7{,}020 H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	18,240	17,650	—4290
				18,233	17,645	—4276
1621	$ZnSO_4 . 7{,}000 H_2O$	$\frac{1}{12}$	607	18,510	17,925	—4260
				18,480	17,900	—4224

Eine graphische Darstellung dieser Resultate zeigt, dass die Lösungswärme keine continuirliche Function des Krystallwassers ist, und dass sie ebenso wie beim Magnesiumsulfat eine gebrochene Linie bildet. Ferner geht aus der graphischen Darstellung deutlich hervor, dass die Aufnahme des 2. und des 3. Wassermolecüls von derselben Wärmetönung begleitet ist, und ebenfalls die des 5. und 6. Molecüls. Die Wärmetönung bei der successiven Aufnahme der sieben Wassermolecüle lässt sich durch folgende Formel ausdrücken:

7 Mol. 1. 2. und 3. 4. 5. und 6. 7. Mol.

$$22694^c = 8484^c + 2 . 2346^c + 1745^c + 2 . 2178^c + 3417^c.$$

Die hiernach berechneten Werthe, mit den beobachteten verglichen, sind in der folgenden Tabelle enthalten.

n	Lösungswärme des n-fach gewässerten Salzes.		
	Berechnung.	Versuch.	Differenz.
0	18434^c	18452^c	+ 18^c
		18416	— 18
1,134	9636	9636	0
1,995	7616	7672	+ 56
2,420	6619	6607	— 12
3,022	5220	5218	— 2
4,040	3426	3426	0
5,061	1202	1170	— 32
5,970	— 778	— 778	0
7,000	—4260	—4242	+ 18
		—4283	— 23

Für eine ganze Anzahl von Wassermolecülen wird demnach das Resultat:

n	Lösungswärme d. Salzes $Zn\,SO_4 . n\,H_2O$	Wärmetönung bei der Aufnahme des n-ten Wassermolecüls
0	18434^c	—
1	9950	8484^c
2	7604	2346
3	5258	2346
4	3513	1745
5	1335	2178
6	— 843	2178
7	— 4260	3417

Eine Vergleichung dieser Werthe mit denjenigen, welche ich für das schwefelsaure Magnesia gefunden habe, zeigt, dass das erste Molecül Wasser unter starker Wärmetönung aufgenommen wird, welche für das Zinksalz bedeutend grösser als für das Magnesiumsalz ist, nämlich 8484 gegen 6980^c (der von Favre

für das Magnesiumsalz gefundene Werth, 9310^c, beruht, wie ich schon oben gezeigt habe, auf einem Fehler in der Beobachtung). Die nächstgrösste Wärmetönung haben wir für beide Salze bei Aufnahme des letzten, des 7. Wassermolecüls, beziehungsweise 3417 und 3660^c. Ferner zeigen beide Salze für mehrere Wassermolecüle eine gleiche Wärmetönung; bei dem Magnesium gilt dies für das 3. und 4. und für das 5. und 6., bei dem Zinksalz für das 2. und 3. und für das 5. und 6. Molecül. Auch die Grösse der Wärmetönung zeigt eine Uebereinstimmung, sie ist z. B. für beide Salze gleich gross bei der Aufnahme des 5. und 6. Molecüls, bezugsweise 2178 und 2170^c. Ich komme weiter unten auf dieses Verhalten zurück.

---

9. Schwefelsaures Kupferoxyd, $CuSO_4 . 5H_2O$.

Die Lösungswärme des wasserfreien, des einfach und des fünffach gewässerten Salzes und einiger zwischenliegender Hydrate giebt die folgende Tabelle.

No.	m	s	$a+p$	t_1	t_2	r
1622	$CuSO_4$	$\frac{1}{12}$	606	15,700	17,870	15780^c
1623				15,860	18,035	15816
1624	$CuSO_4 . 1{,}03H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	16,012	17,280	9222
1625				16,210	17,480	9235
1626	$CuSO_4 . 2{,}227H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	17,550	18,300	5454
1627				17,608	18,350	5396
1628	$CuSO_4 . 3{,}315H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	17,828	18,120	2123
1629				17,808	18,100	2123
1630	$CuSO_4 . 4{,}167H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	17,572	17,585	94
1631				17,890	17,895	36
1632	$CuSO_4 . 5{,}00H_2O$	$\frac{1}{12}$	608	18,565	18,185	— 2772
1633				18,583	18,202	— 2779
1634		$\frac{1}{8}$	909,7	19,335	18,960	— 2728
1635				18,484	18,111	— 2711

Diese Werthe, graphisch zusammengestellt, zeigen ein ganz ähnliches Phänomen wie beim Zinksulfat, nur dass dieses 7 Mol. Wasser aufnimmt. Das 1. Mol. Wasser wird mit der grössten Wärmeentbindung aufgenommen, das 2. und 3. mit gleich grosser, das 4. mit bedeutend geringerer, während das letzte Wassermolecül mit der nächstgrössten Wärmeentbindung aufgenommen wird.

Die Aufnahme der 5 Mol. Wasser giebt beim Kupfersulfat 18550^c, und zwar ist diese Wärmemenge für die 5 Mol. Wasser folgendermassen vertheilt:

5 Molecüle 1. 2. und 3. 4. 5. Mol.

$$18550^c = 6460^c + 2 . 3250^c + 2180^c + 3410^c.$$

Nach dieser Formel wird nämlich die Lösungswärme für die untersuchten Hydrate die folgende:

n	Lösungswärme des n-fach gewässerten Salzes.		
	Berechnung	Versuch	Differenz
0	15800^c	15798^c	2
1,030	9243	9229	— 14
2,227	5353	5425	+ 72
3,315	2153	2123	— 30
4,167	92	65	— 27
5,000	— 2750	— 2750	0

Die Abweichungen liegen innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler, und man erhält demnach folgende Werthe für eine ganze Anzahl Wassermolecüle.

n	Lösungswärme d. Salzes $Cu SO_4 . n H_2 O$.	Wärmetönung bei der Aufnahme des n-ten Wassermolecüls.
0	15800^c	—
1	9340	6460^c
2	6090	3250
3	2840	3250
4	660	2180
5	— 2750	3410

Bemerkenswerth ist, dass man auch bei diesem Salze dieselbe Wärmetönung für die Aufnahme einzelner Wassermolecüle wiederfindet, wie sie bei den vorhergehenden Salzen beobachtet wurden; z. B. diejenige des 4. und 5. Mol. ist genau dieselbe wie diejenige des 6. und 7. Mol. beim Zinksulfat u. s. w.

---

10. Schwefelsaures Manganoxydul, $MnSO_4 . 5 H_2O$.

Die folgende Tabelle enthält die Lösungswärme des wasserreien Mangansulfats und seiner Hydrate.

No.	m	s	$a+p$	t_1	t_2	r
1636	$MnSO_4$	$\frac{1}{12}$	606	18,528	20,420	13758^c
1637				17,585	19,485	13817
1638	$MnSO_4 . 1{,}050 H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	17,390	18,450	7708
1639				17,390	18,455	7744
1640	$MnSO_4 . 1{,}960 H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	17,945	18,805	6254
1641				17,926	18,800	6356
1642	$MnSO_4 . 2{,}998 H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	17,937	18,513	4188
1643				17,935	18,502	4123
1644	$MnSO_4 . 3{,}912 H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	18,055	18,400	2509
1645				18,040	18,370	2400
1646	$MnSO_4 . 5{,}000 H_2O$	$\frac{1}{8}$	909,7	18,855	18,860	36
1647				18,828	18,835	50
1648		$\frac{1}{12}$	606	17,652	17,660	58
1649				17,680	17,685	36

In analoger Weise, wie oben, findet man, dass die Wärmetönung bei der Aufnahme der fünf Wassermolecüle durch folgende Formel ausgedrückt wird:

5 Molecüle 1. 2. 3. und 4. 5. Mol.

$$13750^c = 5990^c + 1600^c + 2 . 1980^c + 2200^c.$$

Man hat hier ganz dieselbe Erscheinung, wie beim Magnesiumsulfat: das 1. Mol. Wasser giebt die grösste, das 2. die

kleinste, das 3. und 4. Molecül geben eine gleich grosse und das letzte Molecül die nächstgrösste Wärmetönung.

Die Uebereinstimmung der Formel mit den Versuchen geht aus folgender Tabelle hervor:

n	Lösungswärme des n-fach gewässerten Salzes.		
	Berechnung	Versuch	Differenz
0	13790^c	13788^c	— 2
1,050	7720	7726	+ 6
1,960	6264	6305	+ 41
2,998	4224	4156	— 68
3,912	2414	2454	+ 40
5,000	40	40	0

Auf eine ganze Anzahl Wassermolecüle berechnet findet man dann folgende Werthe:

n	Lösungswärme d. Salzes $Mn\,SO_4 . n\,H_2O$	Wärmetönung bei der Aufnahme des n-ten Wassermolecüls
0	13790^c	—
1	7800	5990^c
2	6200	1600
3	4220	1980
4	2240	1980
5	40	2200

Von den untersuchten Sulfaten der Magnesiareihe zeigt nach diesen Daten das Mangansulfat die geringste Affinität zum Wasser.

11. Schwefelsaures Magnesia-Kali, $Mg\,K_2(SO_4)_2 . 6\,H_2O$.

Die eigenthümlichen Resultate, welche die Untersuchung über die Sulfate der Magnesiumreihe gegeben haben, machten es

wünschenswerth, die Untersuchung auch auf die Doppelsalze auszudehnen.

Obgleich das fragliche Salz leicht krystallisirt, ist die Reindarstellung desselben doch mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Wegen der leichten Zersetzbarkeit des Salzes in concentrirten Lösungen, wobei sich Kaliumsulfat ausscheidet, ist es schwierig, das Salz von constanter Zusammensetzung zu erhalten; am geeignetsten zeigte sich die Darstellung durch Troublirung einer nicht zu concentrirten Lösung des vorher aus reinen Lösungen krystallisirten Salzes.

In der folgenden Tabelle sind die direkten Resultate der Untersuchung über die Lösungswärme des Salzes zusammengestellt. Die Wassermenge ist hier 600 Mol. Wasser pro Mol. Salz, und jeder Versuch ist mit $\frac{1}{18}$ Mol. Salz ausgeführt.

No.	m	s	$a+p$	t_1	t_2	r
1650	$MgK_2(SO_4)_2$	$\frac{1}{18}$	606	17,976	18,950	10624
1651				17,555	18,525	10580
1652	$MgK_2(SO_4)_2 . 0{,}734 H_2O$	$\frac{1}{18}$	606	17,565	18,210	7036
1653				17,510	18,150	6981
1654	$MgK_2(SO_4)_2 . 1{,}098 H_2O$	$\frac{1}{18}$	606	17,840	18,355	5627
1655				17,855	18,365	5563
1656	$MgK_2(SO_4)_2 . 2{,}057 H_2O$	$\frac{1}{18}$	606	18,612	18,680	741
1657				18,608	18,665	622
1658	$MgK_2(SO_4)_2 . 3{,}046 H_2O$	$\frac{1}{18}$	606	19,155	18,965	— 2073
1659				18,640	18,430	— 2291
1660	$MgK_2(SO_4)_2 . 4{,}019 H_2O$	$\frac{1}{18}$	606	19,200	18,722	— 5213
1661				19,150	18,672	— 5213
1662	$MgK_2(SO_4)_2 . 4{,}632 H_2O$	$\frac{1}{18}$	606	19,550	18,920	— 6872
1663				19,485	18,845	— 6981
1664	$MgK_2(SO_4)_2 . 5{,}760 H_2O$	$\frac{1}{18}$	606	19,880	18,985	— 9762
1665				19,810	18,925	— 9654
1666	$MgK_2(SO_4)_2 . 6{,}200 H_2O$	$\frac{1}{18}$	606	17,900	16,980	— 10035
1667				18,573	17,655	— 10013

Die folgende Tabelle enthält nun die gefundene Lösungswärme für den untersuchten Wassergehalt, sowie auch diejenige, welche sich durch Interpolation für eine ganze Anzahl Wassermolecüle ergiebt; ferner die Wärmetönung, mit welcher die einzelnen Wassermolecüle gebunden werden.

m	Lösungswärme des Salzes $MgK_2(SO_4)_2 + mH_2O$	n	Lösungswärme des Salzes $MgK_2(SO_4)_2 + nH_2O$	Wärmetönung bei der Aufnahme des n-ten Wassermolecüls
0	10600^c	0	10600^c	—
0,734	7009	1	6122	4478^c
1,098	5595	2	741	5381
2,057	682	3	— 2038	2779
3,046	— 2182	4	— 5160	3122
4,019	— 5213	5	— 7954	2794
4,632	— 6926	6	— 10024	2070
5,760	— 9708			
6,200	— 10024			

Der erste Blick auf diese Zahlen zeigt eine sehr grosse Unregelmässigkeit in der Wärmetönung bei der Aufnahme der einzelnen Wassermolecüle, ferner weicht das Doppelsalz dadurch ganz vom Magnesiumsulfat ab, dass bei diesem die Wärmetönung des 1. Mol. sehr gross, diejenige des 2. Mol. sehr gering ist, während bei dem Doppelsalze sowohl das 1. als das 2. Mol. Wasser mit grosser Wärmeentwicklung aufgenommen werden.

Denken wir uns die Lösung des n-fach gewässerten Doppelsalzes einmal in der Art gebildet, dass Kaliumsulfat und n-fach gewässertes Magnesiumsulfat gleichzeitig in Wasser gelöst werden, dann in der Art, dass Kaliumsulfat und n-fach gewässertes Magnesiumsulfat sich erst mit einander verbinden und dann das n-fach gewässerte Doppelsalz in Wasser gelöst wird, so erhalten wir zwei Processe, deren Anfang und Ende dieselben sind, und die Wärmetönung wird demnach auch die-

selbe sein müssen. In Formeln lässt sich dies in folgender Weise ausdrücken:

$$\left.\begin{array}{l}(K^2SO^4, Aq) + (MgSO^4 . n H^2O, Aq) \\ + (K^2SO^4 Aq, MgSO^4 Aq)\end{array}\right\} = \begin{array}{l}(K^2SO^4, MgSO^4 . n H^2O) \\ + (K^2SO^4 . MgSO^4 . n H^2O, Aq).\end{array}$$

Die beiden ersten Glieder der linken Seite der Gleichung enthalten die Lösungswärme des Kaliumsulfats und des n-fach gewässerten Magnesiumsulfats. Das dritte Glied ist die Wärmetönung bei der Reaction wässriger Lösungen von Kaliumsulfat und Magnesiumsulfat; diese Reaction hat eine so geringe Wärmetönung, dass dieselbe kaum zu messen ist und deshalb ganz vernachlässigt werden kann. Das zweite Glied der rechten Seite ist ebenfalls bekannt; es ist die Lösungswärme des n-fach gewässerten Kalium-Magnesiumsulfats. Demnach lässt sich aus den bekannten Daten das erste Glied der rechten Seite der Gleichung berechnen, und man findet dann die Wärmetönung bei der Verbindung des n-fach gewässerten Magnesiumsulfats mit Kaliumsulfat zum n-fach gewässerten Doppelsalz. Da nun die Lösungswärme des Kaliumsulfats nach meinen Untersuchungen — 6380^c beträgt, so erhält man folgende Werthe für die gesuchte Reaction:

n	$(K^2SO^4, MgSO^4 . n H^2O)$
0	3300^c
1	798
2	3929
3	3108
4	3020
5	3584
6	3544

Die Bedeutung dieser Zahlen ist folgende: Wenn wasserfreies Kaliumsulfat sich mit wasserfreiem Magnesiumsulfat verbindet, so beträgt die Wärmetönung 3300^c, verbindet es sich dagegen mit sechsfach gewässertem Magnesiumsulfat, so ist die Wärmetönung 3544^c u. s. w.

Aus diesen Zahlen erhellt nun, dass, wenn Kaliumsulfat sich mit zwei-, drei-, vier-, fünf- und sechsfach gewässertem Magnesium-

sulfat verbindet, die der Reaction entsprechende Wärmetönung nicht sehr verschieden ist, durchschnittlich 3437^c, während sie 3300^c für die Vereinigung der beiden wasserfreien Salze beträgt. Nur das einfach gewässerte Salz bildet eine Ausnahme; die Wärmetönung bei der hypothetischen Reaction dieses Salzes auf das schwefelsaure Kali beträgt nur 798^c.

---

12. Schwefelsaures Zinkoxyd-Kali, $ZnK_2(SO_4)_2 . 6H_2O$.

Das schwefelsaure Zinkoxyd-Kali habe ich ganz in derselben Art untersucht, wie das entsprechende Magnesiumsalz. Die Versuchsdaten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

No.	m	s	$a+p$	t_1	t_2	r
1668	$ZnK_2(SO_4)_2$	$\frac{1}{18}$	606	17,625°	18,350°	7909^c
1669				17,620	18,345	7909
1670	$ZnK_2(SO_4)_2 . 1{,}033H_2O$	$\frac{1}{18}$	606	18,175	18,530	3872
1671				18,213	18,580	4002
1672	$ZnK_2(SO_4)_2 . 1{,}980H_2O$	$\frac{1}{18}$	606	17,320	17,370	545
1673				17,145	17,190	490
1674	$ZnK_2(SO_4)_2 . 3{,}062H_2O$	$\frac{1}{18}$	606	18,135	17,880	− 2781
1675				18,135	17,880	− 2781
1676	$ZnK_2(SO_4)_2 . 4{,}185H_2O$	$\frac{1}{18}$	606	18,245	17,710	− 5835
1677				18,180	17,655	− 5727
1678	$ZnK_2(SO_4)_2 . 4{,}951H_2O$	$\frac{1}{18}$	606	18,245	17,420	− 8999
1679				18,280	17,460	− 8944
1680	$ZnK_2(SO_4)_2 . 6{,}054H_2O$	$\frac{1}{18}$	606	18,272	17,180	−11911
1681				19,115	18,025	−11889

Durch Interpolation wird die Lösungswärme des Kaliumzinksulfats für eine ganze Anzahl Wassermolecüle gefunden; das Resultat enthält die folgende Tabelle:

m	Lösungswärme des Salzes $ZnK_2(SO_4)_2 . mH_2O$	n	Lösungswärme des Salzes $ZnK_2(SO_4)_2 . nH_2O$	Wärmetönung bei der Aufnahme des n-ten Wassermolecüls
0	7909^c	0	7909^c	—
1,033	3937	1	4055	3854^c
1,980	518	2	446	3609
3,062	— 2781	3	— 2634	3080
4,185	— 5781	4	— 5010	2376
4,951	— 8972	5	— 9176	4166
6,054	— 11900	6	— 11900	2724

Ein Blick auf die Zahlen der letzten Spalte lässt ein ähnliches Phänomen erkennen, wie beim entsprechenden Magnesiumsalz, nämlich dass eine grosse Unregelmässigkeit in der Wärmetönung der einzelnen Wassermolecüle stattfindet, und dass nicht das erste Wassermolecül, wie beim Zinksulfat, sondern die beiden ersten Wassermolecüle eine grosse Wärmetönung zeigen.

In derselben Art, wie beim Magnesiumsalz, lässt sich die Wärmetönung berechnen, welche der Vereinigung des Kaliumsulfats mit dem n-fach gewässerten Zinksulfat entsprechen würde. Man findet

n	$(K^2SO^4, ZnSO^4 . nH^2O)$
0	4145^c
1	— 485
2	+ 778
3	1512
4	2143
5	4131
6	4677

Die Wärmetönung bei der Vereinigung des Kaliumsulfats mit dem wasserfreien Zinksulfat beträgt demnach 4145^c; eine ähnliche Wärmetönung wird beobachtet, wenn Kaliumsulfat sich mit fünf- und sechsfach gewässertem Zinksulfat verbindet, und zwar beträgt dieselbe durchschnittlich 4404^c. Für die anderen Hydrate des Zinksulfats ist die Wärmetönung bedeutend geringer, sie wird sogar negativ (— 485^c) für das einfach gewässerte Salz.

13. Schwefelsaures Kupferoxyd-Kali, $CuK_2(SO_4)_2 . 6H_2O$.

Dieses Doppelsalz wird am leichtesten dadurch dargestellt, dass man warme und concentrirte Lösungen von Kupfersulfat und Kaliumnitrat zu gleichen Molecülen mit einander vermischt und unter stetem Umrühren der Flüssigkeit durch Abkühlung die Krystallisation hervorbringt.

Die kleinen, schön ausgebildeten Krystalle werden von der Flüssigkeit getrennt auf dem Saugefilter behandelt, mit einer concentrirten Lösung desselben Salzes ausgewaschen und dann getrocknet. Man erhält alsdann ein feines Krystallpulver mit der bekannten Krystallform des Doppelsalzes, welches 6 Mol. Wasser enthält. Das Salz im partiell entwässerten und im wasserfreien Zustande wurde wie vorher beschrieben dargestellt, analysirt und der thermischen Untersuchung unterworfen. Die Versuche sind folgende:

No.	m	s	$a+p$	t_1	t_2	r
1682	$CuK_2(SO_4)_2$	$\frac{1}{18}$	606	17,237°	18,105°	9467°
1683				17,300	18,155	9326
1684	$CuK_2(SO_4)_2 . 1{,}090\,H_2O$	$\frac{1}{18}$	606	17,645	17,975	3599
1685				17,605	17,940	3653
1686	$CuK_2(SO_4)_2 . 2{,}163\,H_2O$	$\frac{1}{18}$	606	17,515	17,355	— 1745
1687				17,552	17,400	— 1658
1688	$CuK_2(SO_4)_2 . 3{,}160\,H_2O$	$\frac{1}{18}$	606	18,262	17,830	— 4712
1689				18,800	18,360	— 4799
1690	$CuK_2(SO_4)_2 . 4{,}169\,H_2O$	$\frac{1}{18}$	606	17,828	17,120	— 7723
1691				17,480	16,775	— 7690
1692	$CuK_2(SO_4)_2 . 5{,}056\,H_2O$	$\frac{1}{18}$	606	17,260	16,280	— 10689
1693				18,025	17,055	— 10581
1694	$CuK_2(SO_4)_4 . 6{,}170\,H_2O$	$\frac{1}{18}$	606	18,062	16,820	— 13548
1695				17,933	16,687	— 13591

Die direkten Resultate, sowie die für eine ganze Anzahl Wassermolecüle durch Interpolation berechneten und die daraus

folgenden Wärmetönungen bei der Aufnahme der einzelnen Wassermolecüle sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

m	Lösungswärme des Salzes $CuK_2(SO_4)_2 . mH_2O$	n	Lösungswärme des Salzes $CuK_2(SO_4)_2 . nH_2O$	Wärmetönung bei der Aufnahme des n-ten Wassermolecüls
0	9396^c	0	9396^c	—
1,090	3626	1	4102	5294^c
2,163	— 1701	2	— 1210	5312
3,160	— 4756	3	— 4295	3085
4,169	— 7707	4	— 7197	2902
5,056	— 10635	5	— 10460	3263
6,170	— 13570	6	— 13570	3110

Das Kaliumkupfersulfat krystallisirt sehr leicht; es ist etwas weniger löslich als das Magnesium- und das Zinksalz und wird weniger leicht durch Wasser zersetzt; deshalb kann es sehr leicht ganz rein dargestellt werden, was bei den anderen Salzen einige Schwierigkeit darbietet, indem bei diesen leicht ein kleiner Ueberschuss des einen Sulfats sich in das Doppelsalz einmischt.

Die Resultate, welche das Kaliumkupfersalz gegeben hat, verdienen deshalb besondere Beachtung, weil sie die allgemeinen Phänomene dieser Doppelsalze in weit reinerer Form zeigen; auch ist die Affinität zum Wasser in diesem Salze grösser als in den beiden anderen; die 6 Mol. Wasser werden vom wasserfreien Kupferkaliumsulfat mit einer Wärmeentwicklung von 22966^c aufgenommen, während diese bei dem entsprechenden Magnesium- und Zinksalz nur 20624^c und 19809^c beträgt.

Schon beim Magnesium- und Zinksalz beobachteten wir, dass die beiden ersten Wassermolecüle mit annähernd gleicher Wärmetönung aufgenommen werden und zwar mit grösserer als die nächsten vier Wassermolecüle. Beim Kaliumkupfersulfat tritt dieses Phänomen nun ganz scharf hervor; die Wärmetönung der beiden ersten Molecüle Wasser beträgt 5294 und 5312^c, durchschnittlich 5303^c, und diejenige der vier nächsten Wassermolecüle 3085, 2902, 3263 und 3110^c, durchschnittlich 3090^c. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass die Wärmetönung der beiden ersten, wie

auch diejenige der vier letzten Wassermolecüle gleich gross ist; die Annäherung ist so gross, wie die Versuche es überhaupt gestatten.

Für die beiden anderen Doppelsalze ist die Uebereinstimmung nicht so gross, was von der grösseren Zersetzbarkeit des Salzes beim Entwässern herrühren kann; für das Zinksalz ist die mittlere Wärmetönung der beiden ersten Wassermolecüle 3731°, diejenige der vier letzteren 3091; für das Magnesiumsalz bezugsweise 4930 und 2691°. Zu beachten ist, dass die Wärmetönung der vier letzten Wassermolecüle beim Zinksalz genau dieselbe ist wie beim Kupfersalz, nämlich 4.3091° gegen 4.3090°.

Bei der Vergleichung der Lösungswärme des Kupferkaliumsalzes mit derjenigen des Kaliumsulfats und des Kupfersulfats stellt sich folgendes Resultat heraus:

n	$(CuSO^4 . n H_2O, K^2SO^4)$
0	+ 24°
1	− 1142
2	+ 920
3	+ 755
4	+ 1477
5	+ 1360

Diese Zahlen beweisen, dass die Constitution der wasserhaltigen Kupfersulfate und der Kalium-Kupfersulfate verschieden ist, ebenso wie wir es für die entsprechenden Zink- und Magnesiumsalze beobachtet haben; ferner, dass wasserfreies Kupfersulfat und Kaliumsulfat sich ohne Wärmetönung mit einander verbinden; denn der Werth 24° ist verschwindend klein; beim Magnesium- und dem Zinksalze fanden wir 3300 und 4145°.

Wird das wasserhaltige Kalium-Kupfersulfat bei einer Temperatur von etwa 200° entwässert, so bildet es ein zartes, hellblaues, schwach ins Grünliche spielendes Pulver. Für diesen Zustand des Salzes wurde die Lösungswärme durch die besproche-

nen Versuche gemessen. Sie beträgt genau die Summe derjenigen des wasserfreien Kupfersulfates und des Kaliumsulfates. Dass sie kein Gemisch dieser beiden Salze ist, geht aus der blauen Farbe der Verbindung hervor; denn ein Gemisch beider Salze müsste eine weisse Farbe zeigen. Erwärmt man das wasserfreie Doppelsalz vorsichtig, so schmilzt es ohne Gewichtsverlust und wird zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, die beim Erkalten eine dunkelgrüne, stark krystallinische Masse bildet, indem sie sich gleichzeitig stark ausdehnt, so dass die geschmolzene Masse die erstarrte obere Rinde durchbricht. Wenn die Abkühlung der krystallisirten Masse auf etwa 50° herabgegangen ist, so zerfallen die Krystalle, und nach vollständiger Abkühlung ist die Masse zu einem feinen, völlig unkrystallinischen Pulver geworden, welches, wie das direkte entwässerte Salz, eine hellblaue, schwach grünliche Farbe hat. Unter dem Mikroskope betrachtet, erscheint das Pulver homogen, durchsichtig, aus unkrystallisirten Splittern gebildet, ganz wie geborstenes, schwach gefärbtes Glas. Das Salz kann demnach nicht in seine Bestandtheile zerfallen sein; dass aber eine bedeutende moleculare Aenderung in der Constitution stattgefunden hat, ist zweifellos. Eine Messung der Lösungswärme des ursprünglichen Salzes dürfte über die Natur dieser Aenderung Aufschluss geben können.

---

14. Schwefelsaures Manganoxydul-Kali, $Mn\,K_2(SO_4)_2 . 4\,H_2O$.

Die Angabe Marignac's, dass das Kaliummangansulfat nur vier Mol. Wasser enthält, habe ich durchaus bestätigt gefunden; es ist mir nicht geglückt, ein Salz mit höherem Wassergehalt darzustellen. Die Lösungswärme dieses Salzes und der entwässerten Salze wurde wie diejenige der vorhergehenden untersucht; die Resultate sind in der folgenden Tabelle enthalten:

No.	m	s	$a+p$	t_1	t_2	r
1696	$MnK_2(SO_4)_2$	$\frac{1}{18}$	606	17,865	18,450	6381[c]
1697				18,860	18,445	6381
1698	$MnK_2(SO_4)_2 . 0{,}995\,H_2O$	$\frac{1}{18}$	606	17,737	17,900	1778
1699				17,740	17,905	1799
1700	$MnK_2(SO_4)_2 . 2{,}051\,H_2O$	$\frac{1}{18}$	606	17,410	17,135	— 3000
1701				17,555	17,280	— 3000
1702	$MnK_2(SO_4)_2 . 2{,}908\,H_2O$	$\frac{1}{18}$	606	17,610	17,200	— 4472
1703				17,405	17,000	— 4418
1704	$MnK_2(SO_4)_2 . 4{,}155\,H_2O$	$\frac{1}{18}$	606	17,710	17,125	— 6381
1705				17,645	17,050	— 6489

Die direkten Resultate der Versuche, so wie auch die Lösungswärme des Salzes mit einer ganzen Anzahl Wassermolecüle sind aus jenen durch Interpolation berechnet, und die daraus folgende Wärmetönung der einzelnen Wassermolecüle giebt die folgende Tabelle.

m	Lösungswärme des Salzes $MnK_2(SO_4)_2 . m\,H_2O$	n	Lösungswärme des Salzes $MnK_2(SO_4)_2 . n\,H_2O$	Wärmetönung bei der Aufnahme des n-ten Wassermolecüls
0	6381[c]	0	6381[c]	—
0,995	1789	1	1766	4615[c]
2,051	— 3000	2	— 2914	4680
2,908	— 4445	3	— 4601	1687
4,155	— 6435	4	— 6435	1834

Die letzte Spalte zeigt, dass das Kalium-Mangansulfat sich ganz wie das Kalium-Kupfersulfat verhält; die beiden ersten Wassermolecüle geben eine grosse und zwar gleiche Wärmetönung, durchschnittlich 4647[c]; die beiden nächsten dagegen eine bedeutend geringere, aber doch angenähert auch gleiche Wärmetönung, durchschnittlich 1760[c]. Bei den vier Doppelsul-

faten beobachten wir demnach überall das Auftreten einer paaren Zahl von Wassermolecülen.

Eine Vergleichung der Lösungswärme des Kalium-Mangansulfats mit derjenigen der einzelnen Sulfate zeigt, dass bei der Vereinigung des wasserfreien Mangansulfats mit Kaliumsulfat eine Wärmetönung von 989° stattfinden würde, d. h.

$$(K^2SO^4, MnSO^4) = 989^c.$$

Die Affinität dieser beiden Salze ist demnach grösser als diejenige des Kupfersulfats, kleiner als die des Zink- und Magnesiumsulfats zum Kaliumsulfat. —

Die vier untersuchten Doppelsulfate sind also in ihrer Constitution wesentlich dadurch von den entsprechenden Sulfaten des Magnesiums, Zinks, Kupfers und Mangans verschieden, dass bei jenen die zwei ersten Molecüle Wasser stark gebunden sind und eine grössere Wärmetönung zeigen als die übrigen, während in den einzelnen Sulfaten nur das erste Wassermolecül stark gebunden ist. Bei den Doppelsulfaten ist die Existenz von Hydraten mit 2, 4 und 6 Mol. Wasser in der Bindungswärme der Wassermolecüle ausgedrückt.

---

15. Chlornatrium-Platinchlorid, $Na_2PtCl_6 . 6H_2O$.

Das sechsfach gewässerte Chlornatrium-Platinchlorid verliert leicht sein Krystallwasser, doch bemerkt man bald, dass die letzten Wassermolecüle schwieriger als die ersten sich entfernen lassen. Dieses Verhalten stimmt mit den Resultaten der thermischen Analyse der verschiedenen Hydrate, wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht, überein.

No.	m	s	$a+p$	t_1	t_2	r
1706	Na_2PtCl_6	$\frac{1}{20}$	727	17,610	18,195	+ 8506°
1707				17,670	18,260	+ 8578
1708	$Na_2PtCl_6 . 1{,}048\,H_2O$	$\frac{1}{20}$	606	17,700	18,030	+ 4000

No.	m	s	a + p	t_1	t_2	r
1709	$Na_2PtCl_6 . 1{,}179\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	17,140	17,610	+ 3418
1710	$Na_2PtCl_6 . 2{,}089\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	18,200	18,140	— 436
1711	$Na_2PtCl_6 . 2{,}106\,H_2O$	$\frac{1}{20}$	606	18,120	18,100	— 242
1712				18,300	18,285	— 182
1713	$Na_2PtCl_6 . 2{,}385\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	17,823	17,680	— 1050
1714	$Na_2PtCl_6 . 3{,}169\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	18,160	17,740	— 3052
1715	$Na_2PtCl_6 . 3{,}907\,H_2O$	$\frac{1}{20}$	606	18,123	17,725	— 4824
1716				18,350	17,960	— 4727
1717	$Na_2PtCl_6 . 4{,}062\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	17,822	17,070	— 5468
1718	$Na_2PtCl_6 . 4{,}206\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	18,327	17,535	— 5759
1719	$Na_2PtCl_6 . 5{,}980\,H_2O$	$\frac{1}{20}$	318	18,110	17,460	— 10634
1720				18,555	17,905	— 10634

Eine graphische Darstellung der Resultate zeigt, dass die Wärmetönung für das 1. und 2., für das 3. und 4., für das 5. und 4. Wassermolecül gleich ist, und man findet dann leicht, dass die Wärmetönung bei der Bindung der sechs Wassermolecüle durch die Formel

$$19170^c = 2 . 4320^c + 2 . 2540^c + 2 . 2725^c$$

ausgedrückt werden kann. Die Uebereinstimmung der berechneten und der gefundenen Werthe geht aus der folgenden Zusammenstellung hervor:

n	Lösungswärme des Salzes $Na_2PtCl_6 + n\,H_2O$		
	Versuch	Berechnung	Differenz
1,048	4000c	4013c	— 13c
1,179	3418	3447	— 29
2,097	— 324	— 348	+ 24
2,385	— 1050	— 1065	+ 15
3,169	— 3052	— 3069	+ 17
3,984	— 5117	— 5141	+ 24
4,206	— 5759	— 5741	— 18

Auf eine ganze Anzahl Wassermolecüle berechnet wird demnach die Lösungs- und die Hydratationswärme:

n	Lösungswärme d. Salzes $Na_2 Pt Cl_6 + n H_2 O$	Wärmetönung bei der Aufnahme des n-ten Wassermolecüls
0	8540^c	—
1	4220	4320^c
2	— 100	4320
3	— 2640	2540
4	— 5180	2540
5	— 7905	2725
6	— 10630	2725

Das Salz schliesst sich bezüglich der Bindung der Wassermolecüle ganz dem ebenfalls 6 Mol. Wasser enthaltenden Kalium-Kupfersulfat an; hier wie dort starke Bindung der beiden ersten Molecüle und paarweises Auftreten der Wassermolecüle.

---

16. Chlorstrontium, $Sr Cl_2 . 6 H_2 O$.

Das Chlorstrontium eignet sich besonders zu Untersuchungen der vorliegenden Art; denn der Wassergehalt lässt sich leicht mit Sicherheit ermitteln, die entwässerten Salze sind nicht stark hygroskopisch, jedenfalls viel weniger als Chlorcalcium und Chlormagnesium, und die Hydrate lösen sich leicht in Wasser. Die Versuche wurden in gewöhnlicher Weise angestellt, jeder Versuch mit $\frac{1}{12}$ Mol. Salz. Die Untersuchung gab folgende Resultate:

No.	m	s	$a+p$	t_1	t_2	r
1721	$Sr Cl_2$	$\frac{1}{12}$	606	18,130	19.665	11162^c
1722				17,900	19,430	11126

No.	m	s	$a+p$	t_1	t_2	r
1723	$SrCl_2 . 1{,}007\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	16,955	17,755	5818
1724				16,940	17,750	5890
1725	$SrCl_2 . 1{,}916\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	17,795	18,120	2363
1726				17,855	18,175	2327
1727	$SrCl_2 . 1{,}994\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	18,320	18,610	2109
1728				18,332	18,620	2094
1729	$SrCl_2 . 2{,}977\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	18,155	18,105	— 364
1730				18,170	18,120	— 364
1731	$SrCl_2 . 3{,}092\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	16,305	16,230	— 545
1732				17,460	17,375	— 618
1733	$SrCl_2 . 4{,}164\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	18,525	18,080	— 3236
1734				18,790	18,350	— 3200
1735	$SrCl_2 . 5{,}011\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	18,125	17,412	— 5185
1736				19,300	18,585	— 5199
1737	$SrCl_2 . 6{,}000\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	18,867	17,835	— 7504
1738				19,010	17,980	— 7490

Sämmtliche Resultate, sowie die durch Interpolation für eine ganze Anzahl Wassermolecüle berechneten Lösungswärmen und die daraus folgenden Wärmetönungen bei der Bindung der einzelnen Wassermolecüle sind in der folgenden Tabelle enthalten:

m	Lösungswärme des Salzes $SrCl_2 . m\,H_2O$	n	Lösungswärme des Salzes $SrCl_2 . n\,H_2O$	Wärmetönung bei der Aufnahme des n-ten Wassermolecüls
0	11140^c	0	11140^c	—
1,007	5854	1	5880	5260^c
1,916	2345	2	2077	3803
1,994	2101	3	— 387	2464
2,977	— 364	4	— 2836	2449
3,092	— 581	5	— 5164	2328
4,164	— 3218	6	— 7500	2336
5,011	— 5192			
6,000	— 7500			

Die Wärmetönung, mit welcher die sechs Molecüle Wasser gebunden werden, ist demnach verschieden, am grössten für das erste, kleiner für das zweite und etwa gleich gross für die vier letzten Molecüle, doch scheint es, als ob die vier letzten Molecüle sich zu zwei und zwei gruppiren. Die Wärmetönung der sechs Molecüle Wasser lässt sich durch folgende Formel darstellen:

6 Molecüle	1.	2.	3. u. 4.	5. u. 6. Mol.

$$18640^c = 5260^c + 3800^c + 2 . 2460^c + 2 . 2330^c.$$

Die beiden ersten Molecüle geben zusammen 9060^c, die vier letzten 9580^c.

Da die Wärmetönung des zweiten Wassermolecüls ziemlich genau in der Mitte zwischen derjenigen des ersten und des dritten Molecüls liegt, und es demnach möglich wäre, dass die erste Hälfte des zweiten Wassermolecüls mit der Wärmetönung $\frac{1}{2} . 5260^c$ und die zweite Hälfte mit $\frac{1}{2} . 2460^c$ aufgenommen werde, oder, mit anderen Worten, dass ein Salz mit $\frac{5}{2}$ Mol. Wasser existirte, so untersuchte ich die Lösungswärme eines Salzes mit etwa diesem Wassergehalt, nämlich mit 1,475 H_2O; das Resultat war folgendes:

No.	m	s	$a+p$	t_1	t_2	r
1739	$SrCl_2 . 1{,}475\, H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	18,200	18,747	+ 3977^c
1740				17,895	18,445	+ 4000

Die Lösungswärme dieses Salzes ist demnach 3989^c. Wäre die Wärmetönung bei der Aufnahme der ersten Hälfte des zweiten Wassermolecüls $\frac{1}{2} . 5260^c$, so müsste die Lösungswärme 3382^c betragen; ist sie dagegen $\frac{1}{2} . 3803^c$, so wird die Lösungswärme 4074^c, welcher Werth mit dem gefundenen 3989^c recht gut übereinstimmt, während der erste Werth um 607^c abweicht. Daraus folgt dann, das keine Verbindung mit $\frac{5}{2}$ Mol. Wasser existirt, und dass die Wärmetönung bei der Aufnahme des zweiten Wassermolecüls den oben gefundenen Werth hat. Die grössere Wärmetönung bei den beiden ersten Wassermolecülen entspricht der von

mir früher ausgesprochenen und begründeten Meinung, vergl. Band II Seite 430, dass das normale chlorwasserstoffsaure Salz $SrCl_2 . 2H_2O$ ist, indem die Chlorwasserstoffsäure als ein Anhydrid der Säure $HO . ClH_2$ zu betrachten ist.

---

17. Chlorcalcium, $CaCl_2 . 6H_2O$.

Das Chlorcalcium ist bedeutend schwieriger zu untersuchen als das Chlorstrontium; die partiell entwässerten Salze sind sehr hygroskopisch, und die Wasserbestimmung kann nicht mit derselben Schärfe, wie beim Chlorstrontium durchgeführt werden. Die Versuche sind in der folgenden Tabelle enthalten:

No.	m	s	$a+p$	t_1	t_2	r
1741	$CaCl_2$	[1]	608	17,725	20,960	17409°
1742			908	17,525	19,450	17416
1743	$CaCl_2 . 1{,}67\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	16,460	17,950	10836
1744				16,755	18,235	10763
1745	$CaCl_2 . 1{,}98\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	16,755	18,140	10072
1746				16,925	18,300	10000
1747	$CaCl_2 . 2{,}75\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	18,655	19,610	6945
1748				18,550	19,500	6908
1749	$CaCl_2 . 3{,}49\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	18,110	18,627	3759
1750				18,075	18,590	3745
1751	$CaCl_2 . 3{,}76\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	16,810	17,220	2982
1752				16,833	17,240	2960
1753	$CaCl_2 . 6{,}07\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	19,260	18,660	—4363
1754				19,945	19,350	—4326

[1]) Im Versuche No. 1741 wurde 12,54 Grm., in No. 1742 dagegen 11,14 Grm. wasserfreies Chlorcalcium gelöst.

Die direkten Resultate dieser Versuche sind:

n	Lösungswärme des Salzes $CaCl_2 . n H_2O$
0	17410°
1,67	10800
1,98	10036
2,75	6927
3,49	3752
3,76	2971
6,07	— 4340

Eine graphische Darstellung derselben zeigt, dass die Werthe sich der Wassermenge einigermassen proportional ändern; eine genaue Angabe der Lösungswärme für eine ganze Anzahl Wassermolecüle ist aber aus denselben nicht abzuleiten; nur für Null, zwei und sechs Mol. findet man

n	L_n
0	17410°
2	9970
6	— 4340

18. Chlorbaryum, $BaCl_2 . 2H_2O$.

Das Chlorbaryum krystallisirt mit zwei Mol. Wasser, und es ist demnach nur die Frage zu beantworten, ob beide Molecüle mit gleicher Wärmetönung aufgenommen werden. Das Salz wurde deshalb entwässert, bis es nur etwa ein Mol. Wasser enthielt, und dann untersucht. Zwei zu verschiedenen Zeiten dargestellte Salze gaben folgende Resultate:

No.	m	s	$a + p$	t_1	t_2	r
1755	$BaCl_2$ [1])	$\frac{1}{8}$	808	16,065	16,350	+ 2073°
1756				16,055	16,340	+ 2073

[1]) Entwässert durch Schmelzung.

No.	m	s	$a+p$	t_1	t_2	r
1757	$BaCl_2$ [1])	$\frac{1}{8}$	908	17,360°	17,662°	+ 2193°
1758				17,400	17,700	+ 2179
1759	$BaCl_2 . 1{,}002\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	18,360	18,220	— 1018
1760				18,330	18,180	— 1091
1761	$BaCl_2 . 0{,}941\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	19,010	18,875	— 982
1762				18,985	18,855	— 945
1763	$BaCl_2 . 2{,}080\,H_2O$	$\frac{1}{8}$	909,7	18,565	17,880	— 4984
1764				18,155	17,485	— 4876

Aus diesen Versuchen findet man die Wärmetönung bei der Aufnahme

des 1. Mol. zu 3170°
„ 2. „ „ 3830.

Für die beiden untersuchten Wasserverbindungen würde dann die berechnete Lösungswärme — 1106° und — 913° sein, während gefunden wurde — 1055° und — 963°; die Abweichungen betragen nur + 51 und — 50°. Man darf demnach annehmen, dass die beiden Wassermolecüle des Chlorbariums mit ungleich grosser Wärmetönung gebunden werden, nämlich:

n	Lösungswärme des Salzes $BaCl^2 + n\,H^2O$	Wärmetönung b. d. Aufnahme des n-ten Wassermolecüls
0	+ 2070°	—
1	— 1100	3170°
2	— 4930	3830

Die beiden ersten Wassermolecüle werden also von Chlorbaryum wie von Chlorstrontium mit ungleich grosser Wärmetönung gebunden:

	Chlorstrontium.	Chlorbaryum.
1. Mol.	5260°	3170°
2. „	3800	3830,

[1]) Entwässert bei 180°.

und zwar ist die Wärmetönung gleich gross für das zweite Wassermolecül, während das erste von Chlorstrontium mit bedeutend stärkerer Wärmetönung, als von Chlorbaryum, gebunden wird. Auffallend ist es, dass die für das letzte Salz gefundene Hydratwärme, 7000^c, sehr nahe derjenigen der zwei ersten Wassermolecüle des Chlorcalciums, 7430^c, gleich kommt.

---

19. Bromstrontium, $SrBr_2 . 6H_2O$.

Die Untersuchung über dieses Salz ist ganz wie die vorhergehende ausgeführt, nur fordert die grosse Zerfliesslichkeit desselben eine besondere Vorsicht bei der Arbeit. Die Lösungswärme folgt aus folgenden Versuchen:

No.	m	$s.m$	$b+p$	t_1	t_2	r
1765	$SrBr_2$	20,63	606	17,425	19,640	16110^c
1766	$SrBr_2 . 1{,}13 H_2O$	39,63	606	17,800	20,090	9420
1767		29,45	606	17,728	19,440	9476
1768	$SrBr_2 . 1{,}87 H_2O$	26,95	606	17,350	18,405	6694
1769		19,63	606	17,745	18,510	6664
1770	$SrBr_2 . 2{,}69 H_2O$	28,64	606	17,512	18,140	3967
1771		27,17	606	17,490	18,085	3962
1772	$SrBr_2 . 3{,}87 H_2O$	27,95	606	18,840	18,900	417
1773		35,35	606	18,800	18,862	341
1774	$SrBr_2 . 5{,}01 H_2O$	31,74	606	17,540	17,040	— 3267
1775		30,88	606	18,150	17,670	— 3224
1776	$SrBr_2 . 6{,}18 H_2O$	29,58	597	18,480	17,485	— 7236
1777		29,58	597	18,950	17,960	— 7200

Die Spalte $s.m$ enthält das Gewicht des gelösten Salzes in Grammen; die Spalte $b+p$ den Wasserwerth des gefüllten Calorimeters. Die Berechnung der Wärmetönung pro Molecül geschieht in diesem Falle nach der Formel

$$r = \frac{m}{m \cdot s}(b + p + q)(t_2 - t_1)$$

wobei m das Moleculargewicht des Salzes und q das in der abgewogenen Quantität Salz enthaltene Wasser bezeichnet.

Eine nähere Betrachtung der direkten Resultate führt zu folgenden Werthen für die Lösungswärme der Salze mit einer ganzen Anzahl von Wassermolecülen.

n	Lösungswärme d. Salzes $SrBr \cdot n H_2O$	Wärmetönung bei der Aufnahme des n-ten Wassermolecüls
0	16110^c	—
1	9960	6150^c
2	6160	3800
3	3060	3100
4	— 40	3100
5	— 3200	3160
6	— 7220	4020

Die Uebereinstimmung der nach diesen Grössen berechneten Lösungswärme mit der direkt gefundenen geht aus der folgenden Tabelle hervor:

n	Lösungswärme des Salzes $SrBr_2 \cdot n H_2O$		
	Gefunden	Berechnet	Differenz
0	16110^c	16110^c	0
1,13	9448	9466	— 18^c
1,87	6679	6654	+ 25
2,69	3965	4021	— 56
3,87	379	363	+ 16
5,01	— 3245	— 3240	— 5
6,00	— 7220	— 7220	0

Die Wärmetönung bei der Aufnahme der einzelnen Wassermolecüle erinnert an diejenige, welche wir beim Chlorstrontium

bemerkt haben, nur dass die Wärmetönung im Ganzen beim Bromstrontium grösser ist. Das erste Molecül giebt 6150 gegen 5260^c beim Chlorstrontium, das zweite genau denselben Werth wie bei diesem und beim Chlorbaryum beobachtet wurde, nämlich 3800^c. Das dritte und vierte Molecül haben gleiche Wärmetönung 3100^c; dagegen weicht das Bromstrontium vom Chlorstrontium dadurch ab, dass bei diesem das fünfte und sechste Molecül gleiche Wärmetönung geben, während beim Bromstrontium das sechste eine grössere als das fünfte aufzuweisen hat.

---

20. Chlormagnesium, $MgCl_2 . 6H_2O$.

Das Chlormagnesium bietet der Untersuchung besondere Schwierigkeiten, weil es beim Entwässern leicht unter Entweichen von Chlorwasserstoff zersetzt wird. Selbst bei einer Temperatur von nur 120° lässt sich die Entwässerung ohne Verlust an Chlorwasserstoff nur bis auf drei Molecüle fortsetzen. Die Versuche umfassen demnach nur die wasserfreie Verbindung und die Hydrate mit drei bis sechs Molecülen Wasser.

No.	m	$m . s$	$a+p$	t_1	t_2	r
1778	$MgCl_2$	4,831^{gr}	808	15,725	17,985	35908^c
1779		5,191	808	15,112	17,545	35894
1780		5,809	888	15,225	17,945	35942

Die Berechnung dieser Versuche geschieht nach der Formel

$$r = \frac{95}{m . s}(a + p)(t_2 - t_1),$$

in welcher 95 das Moleculargewicht des Chlormagnesiums ist, und $m . s$ die abgewogene Menge der Verbindung bezeichnet.

No.	m	s	$a+p$	t_1	t_2	r
1781	$MgCl_2 . 3{,}05\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	16,650	18,690	14835^c
1782				16,670	18,720	14907
1783	$MgCl_2 . 4{,}51\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	17,330	18,485	8399
1784				16,200	17,345	8326
1785	$MgCl_2 . 4{,}61\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	18,350	19,420	7781
1786	$MgCl_2 . 5{,}05\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	16,752	17,602	6181
1787	$MgCl_2 . 6{,}11\,H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	19,969	20,360	2909
1788				19,310	19,720	2982

Eine graphische Darstellung dieser Resultate zeigt, dass das vierte und fünfte Wassermolecül mit fast gleicher Wärmetönung aufgenommen werden, durchschnittlich mit 4370^c. Unter dieser Voraussetzung findet man folgende Werthe:

n	Lösungswärme des Salzes $MgCl_2 + n\,H_2O$		
	Gefunden	Berechnet	Unterschied
3,05	14871^c	14762^c	+ 109
4,51	8360	8381	— 21
4,61	7781	7944	— 163
5,05	6181	6076	+ 105

Die Abweichungen sind freilich nicht unbeträchtlich; aber bei der Schwierigkeit der Untersuchung dieses Körpers, besonders seines Wassergehalts, kann ein solcher Unterschied leicht entstehen, da ein Fehler von einem Procent in der Bestimmung der Wassermenge schon etwa 200^c ausmacht. Für eine ganze Anzahl Wassermolecüle findet man die folgenden Werthe:

n	Lösungswärme d. Salzes $MgCl_2 + n H_2O$	Wärmetönung bei der Aufnahme des n-ten Wassermolecüls
0	35920^c	
3	14980	für drei Mol. 20940^c
4	10610	4370
5	6240	4370
6	2950	3290

Während die Wärmetönung des letzten Wassermolecüls 3290^c beträgt, wird sie für das fünfte und vierte Molecül schon 4370^c und noch bedeutend höher für die ersten drei Molecüle. Die Aufnahme sämmtlicher sechs Molecüle Wasser ist von einer Wärmetönung von 32970^c oder durchschnittlich 5495^c für ein Mol. Wasser begleitet; es ist dieses die grösste Wärmetönung, welche ich bis jetzt für solche Reactionen gefunden habe; der grösste Theil fällt auf die ersten Wassermolecüle, und die Wärmetönung bei der Aufnahme des ersten Wassermolecüls muss deshalb sehr bedeutend sein; approximativ habe ich 10000^c gefunden, doch lässt sie sich wegen der Zersetzung des Salzes nicht genau gemessen.

II.

Zusammenstellung und Discussion der Resultate.

Die bisherige experimentelle Untersuchung wurde bedeutend umfangreicher, als ich anfangs erwartete; denn es zeigte sich bald, dass die Phänomene der Bindung des Hydrat- oder Krystallisationswassers der Salze weit verwickelter sind, als man erwarten sollte.

Zur Lösung der Aufgabe, die Wärmetönung bei der Aufnahme der Wassermolecüle zu bestimmen, war es in den meisten Fällen nothwendig, die Wärmetönung für jedes einzelne Wassermolecül zu bestimmen; denn unerwartete Unregelmässigkeiten in der Wärmetönung der einzelnen Wassermolecüle traten hervor,

und selbst bei Salzen mit niedrigem Wassergehalt war die Wärmetönung der einzelnen Wassermolecüle meistens weit von der mittleren Wärmetönung sämmtlicher Molecüle entfernt.

Die mittlere Wärmetönung bei der Aufnahme des Wassers ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die erste Spalte enthält die Formel des fraglichen Salzes, die zweite die Anzahl der Wassermolecüle im krystallisirten Salz und die dritte Spalte die mittlere Wärmetönung für ein Mol. Wasser. Wird diese Grösse mit der Anzahl der Wassermolecüle multiplicirt, so erhält man die ganze Wärmetönung bei der Aufnahme des Krystallisationswassers. Die Salze sind nach der Grösse der mittleren Wärmetönung geordnet; die Temperatur ist etwa 18°.

Salz	Anzahl der Wassermolecüle	Mittlere Wärmetönung b. d. Aufnahme eines Wassermolecüls	Salz	Anzahl der Wassermolecüle	Mittlere Wärmetönung b. d. Aufnahme eines Wassermolecüls
$MgCl_2$	6	5495[c]	Na_2PtCl_6	6	3195[c]
K_2CO_3	2	4580	$Na_2S_2O_6$	2	3140
$BaBr_2$	2	4555	$SrCl_2$	6	3107
$CaBr_2$	6	4267	Na_2PtBr_6	6	3090
$SrBr_2$	6	3885	$AuCl_3$	2	3070
$CuK_2(SO_4)_2$	6	3828	$CdSO_4$	8	3030
$FeCl_2$	4	3788	$SnCl_2$	2	2860
$CuSO_4$	5	3710	CaN_2O_6	4	2800
$CaCl_2$	6	3628	$MnSO_4$	5	2750
$MnCl_2$	4	3618	Li_2SO_4	1	2640
$MgSO_4$	7	3583	NaJ	2	2615
$CoCl_2$	6	3532	J_2O_5	1	2540
$BaCl_2$	2	3500	Na_2HPO_4	12	2372
$CuCl_2$	2	3455	$Na_4P_2O_7$	10	2352
$MgK_2(SO_4)_2$	6	3437	$NaBr$	2	2260
$NiCl_2$	6	3388	Na_2CO_3	10	2180
$ZnK_2(SO_4)_2$	6	3302	Na_2SO_4	10	1922
$ZnSO_4$	7	3242	SrN_2O_6	4	1920
$C_2H_2O_4$	2	3210	$CdBr_2$	4	1932
$MnK_2(SO_4)_2$	4	3204	$CdCl_2$	2	1125

Die mittlere Wärmetönung ist demnach sehr verschieden gross; den höchsten Werth zeigt das Chlormagnesium, 5495°, den kleinsten das Chlorkadmium, 1125°. Mit Ausnahme der letzten Grösse ist die Wärmetönung stets grösser als die latente Wärme des Eises.

Von diesen Salzen habe ich 20 Stück näher untersucht, d. h. ausser der mittleren Wärmetönung auch diejenige der einzelnen Wassermolecüle gemessen; aber nur bei einem einzigen Salze zeigte die Untersuchung für sämmtliche Wassermolecüle denselben Werth, d. h. dass diese mit gleich grosser Wärmetönung gebunden werden.

Am einfachsten scheinen die Phänomene der Wasserverbindung in den Salzen mit einer geraden Anzahl von Wassermolecülen, verwickelter dagegen, wenn die Anzahl eine ungerade ist.

Betrachten wir nun die untersuchten Salze gruppenweise nach ihrem Wassergehalt.

---

1. Salze mit 10 oder 12 Molecülen Wasser.

Die Untersuchung umfasst vier Salze dieser Gruppe, nämlich:

$$Na_2HPO_4 + 12H_2O$$
$$Na_4P_2O_7 + 10H_2O$$
$$Na_2SO_4 + 10H_2O$$
$$Na_2CO_3 + 10H_2O.$$

Das pyrophosphorsaure Natron ist das einzige der untersuchten Salze, dessen Wassermolecüle alle mit derselben Wärmetönung gebunden werden; die Wärmetönung für jedes Molecül beträgt 2352°.

Das $\frac{3}{4}$-orthophosphorsaure Natron, $Na_2HPO_4 . 12H_2O$, schliesst sich dem vorhergehenden Salze am nächsten an; die mittlere Wärmetönung der Wassermolecüle ist 2372°, also fast dieselbe wie für das pyrophosphorsaure Natron; aber die 12 Mol.

Wasser sind nicht alle mit derselben Wärmetönung gebunden, indem die beiden ersten eine grössere Wärmetönung geben als die zehn letzten. Das Salz $Na_2HPO_4 . 2H_2O$, welches durch direkte Addition der Bestandtheile der Säure und der Basis, H_2PO_4 und 2 NaOH, entstehen kann, hält seine zwei Mol. Wasser mit stärkerer Wärmetönung gebunden als die ferneren Wassermolecüle. Dieses Salz scheint sich bei der Concentration des geschmolzenen zwölffach gewässerten Salzes auszuscheiden. Die Wärmetönung beträgt für diese zwei Molecüle 6030^c, durchschnittlich für jedes Molecül 3015^c, während die zehn nächsten Molecüle nur eine Wärmetönung von 2244^c pro Molecül aufzuweisen haben. Beachtenswerth ist, dass das siebenfach gewässerte Salz, welches bei Abkühlung des geschmolzenen zwölffach gewässerten Salzes krystallisirt, sich nicht durch eine besondere Wärmetönung kundgiebt; es liegt bezüglich seiner Wassermenge und seiner Lösungswärme gerade in der Mitte zwischen dem zweifach und dem zwölffach gewässerten Salze.

Das zehnfach gewässerte schwefelsaure Natron schliesst sich diesen beiden Salzen an, doch ist die Wärmetönung bei der Aufnahme des Wassers bedeutend geringer, durchschnittlich 1922^c pro Molecül Wasser. Bei diesen Salzen wird das erste Molecül mit grösserer Wärmetönung gebunden als die folgenden neun Molecüle; für das erste beträgt die Wärmetönung 2360^c, für jedes der neun folgenden 1873^c. Das erste Wassermolecül des schwefelsauren Natrons wird demnach mit derselben Wärmetönung gebunden, wie jedes der zehn Molecüle des pyrophosphorsauren Natrons. Das Salz $Na_2SO_4 . H_2O$ bildet sich beim Erhitzen einer bei 30° concentrirten Lösung des zehnfach gewässerten Salzes; es ist gewöhnlich als wasserfrei angenommen worden.

Das zehnfach gewässerte kohlensaure Natron bietet eine grössere Verschiedenheit in der Bindung der Wassermolecüle dar, und die Untersuchung wurde daher auf alle zehn Hydrate ausgedehnt. Die Wärmetönung beträgt

für das	1. Wassermolecül	3382^c
„ „	2. „	2234
„ „	3. u. 4. „	2.2129

für das	5. u.	6.	Wassermolecül	2.2076^c
„ „	7. u.	8.	„	2.2118
„ „	9. u.	10.	„	2.1764.

Das erste Wassermolecül wird mit starker Wärmetönung. 3382^c, aufgenommen, das zweite mit beträchtlich geringerer. 2234^c; dann kommen sechs Molecüle, die paarweise mit derselben Wärmetönung aufgenommen werden, durchschnittlich 2.2109^c. und endlich zeigen das neunte und zehnte Molecül eine noch geringere Wärmetönung, nämlich 1764^c pro Molecül.

Das einfach gewässerte Salz bildet sich durch Verwittern der anderen Salze an trockener Luft; das zweifach gewässerte Salz ist dasjenige Salz, welches sich beim Eindampfen einer concentrirten Lösung oder des geschmolzenen zehnfach gewässerten Salzes ausscheidet; gewöhnlich wird es als einfach gewässertes angesehen, die Analyse giebt aber zwei Mol. Wasser. Ein Salz mit acht Mol. Wasser ist nicht bekannt, wird aber wahrscheinlich sich darstellen lassen, denn vom dritten bis zum achten Mol. ist die Bindungswärme der Wassermolecüle constant, während sie vom neunten an geringer wird.

Oben habe ich die Wärmetönung für je zwei Molecüle Wasser gegeben; für die einzelnen Wassermolecüle zwischen dem dritten und achten wurden folgende Werthe gefunden (siehe Seite 128);

3.	4.	5.	6.	7.	8. Mol.
2109	2109	2436	1782	2349	1869
4218		4218		4218	

Die Summe der Wärmetönung ist für je zwei Mol. gleich gross, aber das fünfte und siebente geben eine grössere, das sechste und achte eine geringere Wärmetönung als die durchschnittliche. Die Ursache ist wahrscheinlich die Existenz der Salze mit fünf und sieben Mol. Wasser, welche Salze sich bilden, sobald der Wassergehalt diesen entspricht.

Die Hydratationswärme der vier besprochenen Salze lässt sich demnach in folgender Weise zusammenstellen:

Wärmetönung bei der Aufnahme des n-ten Wassermolecüls.

n	$Na_2HPO_4.12H_2O$	$Na_4P_2O_7.10H_2O$	$Na_2SO_4.10H_2O$	$Na_2CO_3.10H_2O$	
1	2.3015^c		2360^c	3382^c	
2				2234	
3				2109	4218
4				2109	
5		10.2352^c		2436	4218
6			9.1873	1782	
7				2349	4218
8	10.2244			1869	
9				1764	
10				1764	
11		—	—	—	
12		—	—	—	
Sa.	28470^c	23520^c	19220^c	21800^c	

Die Lösungswärme der wasserfreien Salze besteht aus folgenden Gliedern:

$(Na^2HPO^4, Aq) = 2.3015^c + 10.2244^c - 22830^c = 5640^c$

$(Na^4P^2O^7, Aq) = 10.2352 - 11670^c = 11850$

$(Na^2SO^4, Aq) = 2360 + 9.1873 - 18760^c = 460$

$(Na^2CO^3, Aq) = 3382 + 2234 + 6.2109 + 2.1764 - 16160^c = 5640$

Das negative Glied der Gleichungen ist die Lösungswärme des gewässersen Salzes, und die Formeln enthalten demnach alle Daten zur Angabe der Lösungswärme und der Hydratationswärme sämmtlicher Hydrate der Salze.

---

2. Salze mit 6, 4 und 2 Molecülen Wasser.

Die Untersuchung umfasst 10 Salze dieser Gruppe und zwar die folgenden:

$Na_2PtCl_6 + 6H_2O$ $K_2Zn(SO_4)_2 + 6H_2O$

$K_2Mg(SO_4)_2 + 6H_2O$ $K_2Cu(SO_4)_2 + 6H_2O$

$K_2Mn(SO_4)_2 + 4H_2O$ $CaCl_2 + 6H_2O$
$SrCl_2 + 6H_2O$ $MgCl_2 + 6H_2O$
$SrBr_2 + 6H_2O$ $BaCl_2 + 2H_2O$.

Die fünf ersten Salze, welche ein Alkalimetall enthalten, binden das Wasser in folgender Art: Die beiden ersten Molecüle werden mit starker Wärmetönung gebunden, und zwar ist die Wärmetönung für beide Molecüle gleich gross. Von den nächsten vier Molecülen geben zwei und zwei gleiche Wärmetönung, die aber geringer ist als die der beiden ersten.

Wärmetönung bei der Aufnahme des *n*-ten Wassermolecüls.

n	Na_2PtCl_6	$K_2Mg(SO_4)_2$	$K_2Zn(SO_4)_2$	$K_2Cu(SO_4)_2$	$K_2Mn(SO_4)_2$
1	2.4320c	2.4930c	2.3731c	2.5303c	2.4648c
2					
3	2.2540	2.2950	2.2728	2.2993	2.1760
4					
5	2.2725	2.2430	2.3445	2.3186	—
6					
Sa.	19170c	20620c	19808c	22964c	12816c

Nur für das Platin-, Kupfer- und Mangansalz stimmt diese Tabelle mit den experimentellen Daten ganz überein; bei dem Magnesium- und Zinksalz treten wegen der grösseren Zersetzbarkeit derselben Störungen ein (vergl. die Specialuntersuchung).

Die Wärmetönung bei der Aufnahme der beiden ersten Molecüle ist demnach bedeutend grösser als die in der vorhergehenden Gruppe beobachtete; diejenige der übrigen Molecüle nähert sich dagegen diesen Werthen.

Die gleich grosse Wärmetönung zweier auf einander folgender Wassermolecüle zeigt, dass in diesen Salzen die Wassermolecüle paarweise auftreten, und dass der Bau der Molecüle in diesen Salzen symmetrisch ist.

Es stimmt dieses auch mit der Erfahrung, dass wenigstens die Salze $K_2R(SO_4)_2$ mit zwei, vier und sechs Molecülen Wasser

auftreten. Beim Mangan bildet sich das vierfach gewässerte Salz bei gewöhnlicher Temperatur; beim Magnesium, Zink und Kupfer ist das sechsfach gewässerte das normale Salz, während die Salze mit geringerer Wassermenge sich erst bei höherer Temperatur bilden.

Die Lösungswärme dieser fünf Salze in abgerundeten Zahlen ist in der folgenden Tabelle enthalten.

n	Lösungswärme der Salze.				
	$Na_2PtCl_6 + nH_2O$	$K_2Mg(SO_4)_2 + nH_2O$	$K_2Zn(SO_4)_2 + nH_2O$	$K_2Cu(SO_4)_2 + nH_2O$	$K_2Mn(SO_4)_2 + nH_2O$
0	8540^c	10600^c	7910^c	9400^c	6380^c
2	— 100	740	450	— 1210	— 2910
4	— 5180	— 5160	— 5010	— 7200	— 6440
6	— 10630	— 10020	— 11900	— 13570	—

Die Wärmetönung bei der Verbindung des wasserfreien Magnesium-, resp. Zink-, Kupfer- oder Mangansulfats mit wasserfreiem Kaliumsulfat lässt sich in bekannter Art aus diesen Werthen und der Lösungwärme der Sulfate berechnen (vergl. Seite 145 ff.); man findet dann folgende Werthe:

$$(MgSO^4, K^2SO^4) = 3300^c$$
$$(ZnSO^4, K^2SO^4) = 4145$$
$$(CuSO^4, K^2SO^4) = 24$$
$$(MnSO^4, K^2SO^4) = 989.$$

Merkwürdigerweise ist das Kalium-Kupfersulfat, dessen Bestandtheile sich mit der schwächsten Wärmetönung verbinden, doch dasjenige Salz, welches das Wasser mit der grössten Wärmetönung bindet und auch die grösste Beständigkeit zeigt. —

Die Salze der zweiten Gruppe, die Haloidverbindungen der alkalischen Erdmetalle, welche ebenfalls sechs (und zwei) Mol. Wasser enthalten, unterscheiden sich von den oben besprochenen dadurch, dass die beiden ersten Wassermolecüle nicht mit derselben Wärmetönung gebunden sind; d. h. die beiden ersten Wassermolecüle sind unsymmetrisch geordnet im Molecül zugegen. Der Unterschied in der Wärmetönung kann ziemlich bedeutend sein, z. B.

	$BaCl_2$	$SrCl_2$	$SrBr_2$
1. Molecül	3170^c	5260^c	6150^c
2. „	3830	3800	3800

Während die Wärmetönung bei der Aufnahme des ersten Molecüls bei diesen drei Salzen von 3170 bis 6150^c variirt, ist die Wärmetönung für das zweite Wassermolecül constant, 3800^c. Dadurch wird die Wärmetönung des zweiten Molecüls grösser als diejenige des ersten beim Chlorbaryum, aber geringer bei den beiden anderen Salzen. Es war mir auffallend, dass die beiden Wassermolecüle des Chlorbaryums — und mehr als zwei Mol. werden bekanntlich nicht aufgenommen — nicht denselben Werth haben; durch meine Versuche ist aber klar bewiesen, dass ein solcher Unterschied existirt.

In der Abhandlung: „Constitution der Chlorwasserstoffsäure und der chlorwasserstoffsauren Salze“ (Band 2, Seite 430 ff.) habe ich nachzuweisen versucht, dass die wasserhaltigen chlorwasserstoffsauren Salze als Salze einer Säure, $ClH + H_2O$ oder $HO-ClH_2$, auftreten. Das eigenthümliche Verhalten der ersten Wassermolecüle dürfte auch eine Stütze für diese Hypothese sein.

Die letzten vier Wassermolecüle dieser Haloidverbindungen gruppiren sich zu zwei und zwei mit gleicher Wärmetönung; nur das fünfte und sechste Mol. des Strontiumbromids scheinen eine Ausnahme zu bilden. In der folgenden Tabelle ist die Hydratationswärme dieser Verbindungen zusammengestellt.

Wärmetönung bei der Aufnahme des n-ten Wassermolecüls.

n	$SrCl_2 . 6H_2O$	$SrBr_2 . 6H_2O$	$CaCl_2 . 6H_2O$	$BaCl_2 . 2H_2O$	$MgCl_2 . 6H_2O$
1	5260^c	6150^c	7440^c	3170^c	20940^c
2	3800	3800		3830	
3	2.2460	2.3100	14310	—	2.4370
4				—	
5	2.2330	3160		—	
6		4020		—	3290
Sa.	18640^c	23330^c	21750^c	7000^c	32970^c

Bei dem Chlorstrontium ist demnach die Wärmetönung für die vier letzten Wassermolecüle fast gleich gross; bei dem Bromstrontium scheint das sechste Mol. eine abweichende Wärmetönung zu geben; beim Chlormagnesium geben das vierte und fünfte Mol. gleiche Wärmetönung; wegen der Zersetzung beim Entwässern des Salzes konnte die Vertheilung der 20940^c der ersten drei Molecüle Wasser auf die einzelnen Molecüle nicht genau gemessen werden (etwa die Hälfte derselben fällt jedenfalls auf das erste Molecül).

---

3. Salze mit 7 und 5 Wassermolecülen.

Die bis jetzt besprochenen Salze enthalten eine gerade Anzahl Wassermolecüle, die folgenden dagegen eine ungerade. Die untersuchten Salze sind:

$$Mg\,SO_4 . 7\,H_2O$$
$$Zn\,SO_4 . 7\,H_2O$$
$$Cu\,SO_4 . 5\,H_2O$$
$$Mn\,SO_4 . 5\,H_2O.$$

Die Untersuchung selbst wurde mit möglichster Schärfe durchgeführt, um die erreichbare Genauigkeit der Resultate zu erlangen. In der folgenden Tabelle ist die Lösungswärme der einzelnen Hydrate zusammengestellt.

n	Lösungswärme der Salze			
	$Mg\,SO_4 . n\,H_2O$	$Zn\,SO_4 . n\,H_2O$	$Cu\,SO_4 . n\,H_2O$	$Mn\,SO_4 . n\,H_2O$
0	20280^c	18430^c	15800^c	13790^c
1	13300	9950	9340	7800
2	11000	7600	6090	6200
3	7600	5260	2840	4220
4	4200	3510	660	2240
5	2030	1330	— 2750	40
6	— 140	— 840	—	—
7	— 3800	— 4260	—	—

Aus diesen Grössen berechnet man die Wärmetönung bei der Aufnahme der einzelnen Wassermolecüle. Die Werthe giebt die folgende Tabelle.

Wärmetönung bei der Aufnahme des n-ten Wassermolecüls.

n	$MgSO_4$	$MnSO_4$	$ZnSO_4$	$CuSO_4$
1	6980^c	5990^c	8480^c	6460^c
2	2300	1600	2.2346	2.3250
3	2.3400	2.1980		
4			1745	2180
5	2.2170	2200	2.2178	3410
6		—		—
7	3660	—	3418	—
Sa.	24080^c	13750^c	22690^c	18550^c

Nach älteren Versuchen von Favre war es bekannt, dass das erste Wassermolecül eine starke Wärmetönung giebt; der absolute Werth ist aber für die drei Salze zu hoch geschätzt, nämlich beziehungsweise 9310, 5740, 9960 und 6830^c; für das Magnesiumsalz, wo die Abweichung 2330^c beträgt, liegt die Ursache in einer unrichtigen Bestimmung der Lösungswärme des einfach gewässerten Salzes (siehe oben).

Die in der Tabelle enthaltenen Werthe lassen sich in Worten folgendermassen ausdrücken:

a. Die Wärmetönung bei der Aufnahme des ersten Wassermolecüls ist für die Sulfate der Magnesiareihe sehr beträchtlich und grösser als diejenige der anderen Molecüle, am grössten ist sie für das Zinksulfat, 8480^c.

b. Die Wärmetönung bei der Aufnahme des letzten, resp. siebenten oder fünften Molecüls ist die nächstgrösste, welche bei dem fraglichen Salze beobachtet wird.

c. Von den übrigen Wassermolecülen gruppiren sich zwei und zwei mit gleicher Wärmetönung, und die siebenfach gewässerten Salze enthalten demnach zwei solche Paare, die fünffach gewässerten Salze dagegen nur ein Paar.

d) Das Mangansalz schliesst sich am nächsten dem Magnesiumsalz, das Kupfersalz dagegen dem Zinksalz an, wenn man die Lage der paaren Wassermolecüle berücksichtigt. Der Unterschied zwischen dem Magnesium- und dem Zinksalze scheint wesentlich nur bei dem 3. und 4. Wassermolecül hervorzutreten, denn dem 2., 5., 6. und 7. Molecül der beiden Salze entsprechen etwa gleich grosse Wärmetönungen.

e) Die Constitution der Sulfate der Magnesiumgruppe ist ganz von derjenigen der entsprechenden Doppelsulfate verschieden; es geht dieses schon daraus hervor, dass bei jenen nur das erste, bei diesen aber die beiden ersten Wassermolecüle eine grosse, und zwar etwa gleiche Wärmetönung geben.

Schliesslich verdient hervorgehoben zu werden, dass die absolute Wärmetönung der einzelnen Wassermolecüle bei verschiedenen Salzen oft dieselbe Grösse hat. Aus der folgenden Tabelle tritt dieses deutlich hervor; man findet nämlich:

für $MgSO_4$	2.3400^c 3660	2300^c	2.2170^c
„ $ZnSO_4$	3418	2.2346	2.2178
„ $CuSO_4$	3410 2.3250	„	2180
„ $MnSO_4$	„	„	2200
Durchschnittl.	3398^c	2331^c	2179^c

Auch bei anderen Salzen trifft man dieselben Werthe; z. B. 3382^c für das 1. Wassermolecül des kohlensauren Natrons; 2352^c für sämmtliche Molecüle des pyrophosphorsauren Natrons; 2330^c für das 5. und 6. Mol. des Chlorstrontiums u. s. w.

4. Schwefelsaures Kadmiumoxyd und kohlensaures Kali.

Die Wassermenge des ersten Salzes beträgt $\frac{8}{3}$, diejenige des letzteren $\frac{3}{2}$ Molecüle, oder richtiger: drei Molecüle des Kadmium-

sulfats und zwei Molecüle des Kaliumcarbonats verbinden sich beziehungsweise mit acht und drei Molecülen Wasser.

Für das Kadmiumsalz habe ich die Lösungswärme des wasserfreien Salzes und der Salze mit 1 und mit $\frac{5}{3}$ Molecülen Wasser gemessen.

	Lösungswärme.
$CdSO_4$	+ 10740^c
$CdSO_4 . H_2O$	6050
$CdSO_4 . \frac{5}{3} H_2O$	2660

Das erste Molecül Wasser wird demnach mit einer Wärmetönung von 4690^c gebunden; die übrigen $\frac{5}{3}$ Molecül dagegen nur mit 2034^c pro Molecül. Das Kadmiumsulfat schliesst sich demnach anscheinend den oben besprochenen Sulfaten der Magnesiumgruppe an, indem das erste Wassermolecül stärker gebunden ist als die übrigen. Möglicherweise ist die Sachlage aber eine andere; nicht unwahrscheinlich gruppiren sich die acht Wassermolecüle des Kadmiumsulfats zu zwei und zwei; die Sache verdient eine specielle Untersuchung.

Das kohlensaure Kali verhält sich anders; die drei Molecüle Wasser des Salzes $2K_2CO_3 + 3H_2O$ scheinen mit derselben Wärmetönung gebunden zu sein; denn die Lösungswärme ist:

	Lösungswärme.	Differenz.
für $2K_2CO_3 . 3H_2O$	— 760^c	9320^c
„ $2K_2CO_3 . H_2O$	+ 8560	
„ $2K_2CO_3$	+ 12980	4420

Die Wärmetönung des ersten Molecüls ist demnach 4420^c, diejenige der beiden nächsten 2 . 4660^c. Merkwürdig ist es, dass das Kalisalz keine grössere Wassermenge als $\frac{5}{3}$ Molecül zu binden vermag, da die Wärmetönung bei der Aufnahme des letzten Wassermolecüls doch auf eine grosse Affinität zum Wasser deutet.

III.

Tabellarische Zusammenstellung der Hydratations- und Lösungswärme der untersuchten Salze.

Die folgende Tabelle enthält die Lösungswärme sowohl der wasserfreien als der wasserhaltigen Salze, sowie auch die Hydratationswärme, d. h. den Unterschied zwischen den beiden ersten oder die Wärmetönung bei der Aufnahme des ganzen Wassergehalts des Salzes. Ferner enthält die letzte Spalte der Tabelle auch die Art, wie die Hydratationswärme auf die einzelnen Wassermolecüle vertheilt ist. Wenn z. B. für $MnSO_4$ die letzte Spalte folgende Werthe

$$1.5990 + 1.1600 + 2.1980 + 1.2200^c$$

giebt, so soll dadurch ausgedrückt sein, dass von der Hydratationswärme (13750c) 5990c auf das erste und 1660c auf das zweite aufgenommene Wassermolecül fallen, während das dritte und vierte gleichgrosse Wärmetönung und zwar 1980c haben, das letzte Molecül dagegen 2200c.

Die Werthe gelten für eine Temperatur von etwa 18° C.; die Art der Aenderung derselben mit der Temperatur geht aus dem Band 1, Seite 70 ff. Entwickelten hervor. Die Hydratationswärme wächst mit der Temperatur; so wird sie beispielsweise für das Salz $MgSO_4.7H_2O$ um 57c grösser für jeden Grad Temperaturerhöhung.

Formel des wasserfreien Salzes	Lösungswärme		Anzahl der aufgenommenen Wassermolecüle	Hydratationswärme	Vertheilung der Hydratationswärme auf die einzelnen Wassermolecüle
	d. wasserfreien Salzes	d. wasserhaltigen Salzes			
$Na_4P_2O_7$	11850c	— 11670c	10	23520c	10.2352^c
Na_2HPO_4	5640	— 22830	12	28470	$2.3015 + 10.2244^c$
Na_2SO_4	460	— 18760	10	19220	$1.2360 + 9.1878$
Na_2CO_3	5640	— 16160	10	21800	$1.3382 + 1.2234 + 6.2109 + 2.1764$

Formel des wasserfreien Salzes	Lösungswärme		Anzahl der aufgenommenen Wassermolecüle	Hydratationswärme	Vertheilung der Hydratationswärme auf die einzelnen Wassermolecüle
	d. wasserfreien Salzes	d. wasserhaltigen Salzes			
K_2CO_3	6490c	— 380c	$\frac{3}{2}$	6870c	$\frac{1}{2}$.4420 + 1.4660c
$MgSO_4$	20280	— 3800	7	24080	1.6980 + 1.2300 +2.3400+2.2170 +1. 3660
$MnSO_4$	13790	+ 40	5	13750	1.5990 + 1.1600 +2.1980+1.2200
$ZnSO_4$	18430	— 4260	7	22690	1.8484 + 2.2346 +1.1745+2.2178 +1.3417
$CuSO_4$	15800	— 2750	5	18550	1.6460 + 2.3250 +1.2180+1.3410
$CdSO_4$	10740	+ 2660	$\frac{8}{3}$	8080	1.4690 + $\frac{5}{3}$.2034
$K_2Mg(SO_4)_2$	10600	— 10020	6	20620	2.4930 + 2.2950 +2.2430
$K_2Zn(SO_4)_2$	7910	— 11900	6	19810	2.3731 + 2.2728 +2.3445
$K_2Cu(SO_4)_2$	9400	— 13570	6	22970	2.5303 + 2.2993 +2.3186
$K_2Mn(SO_4)_2$	6380	— 6430	4	12810	2.4648 + 2.1760
Na_2PtCl_6	8540	— 10630	6	19170	2.4320 + 2.2540 +2.2725
$SrCl_2$	11140	— 7500	6	18640	1.5260 + 1.3800 +2.2460+2.2330
$SrBr_2$	16110	— 7220	6	23330	1.6150 + 1.3800 +3.3120+1.4020
$BaCl_2$	2070	— 4930	2	7000	1.3170 + 1.3830
$CaCl_2$	17410	— 4340	6	21750	7440(2)+14310(4)
$MgCl_2$	35920	+ 2950	6	32970	20940(3) +2.4370 +1.3290

Ausser diesen Salzen habe ich noch viele andere wasserhaltige Salze untersucht, aber für diese nur die totale Hydratationswärme, nicht diejenige der einzelnen Wassermolecüle gemessen, die Resultate sind schon oben Seite 167 mitgetheilt.

Ein Blick auf die letzte Tabelle zeigt, dass die Wassermolecüle sehr oft paarweise mit derselben Wärmetönung auftreten; dieses Verhalten könnte darauf hindeuten, dass diese Wassermolecüle symmetrisch im Molecül des Salzes gelagert werden, oder, und vielleicht wahrscheinlicher, dass das Molecula rgewicht des Wassers doppelt so hoch ist, wie dasjenige des Wasserdampfes.

Letztere Annahme würde zu einer höheren Valenz des Sauerstoffs als zwei führen, und in der That lässt die Existenz vieler wasserhaltiger Salze sich nicht mit der normalen Valenz des Sauerstoffs und anderer Körper vereinigen.

Aehnliche Betrachtungen wie diejenigen, welche vor Jahren zur Verdoppelung des Atomgewichts des Sauerstoffs führten, nämlich die paare Anzahl der Sauerstoffatome in den Molecularformeln, werden wahrscheinlich auch zu einer Verdoppelung des Wassermolecüls führen, denn in der grossen Mehrzahl der wasserhaltigen Salze ist die Anzahl der Molecüle des Krystallisationswassers eine gerade, z. B. 2, 4, 6, 8, 10, 12, 18 und 24, während 3, 5 und 7 Molecüle nur selten auftreten; auch die hohe latente Wärme des Wasserdampfes deutet auf eine Condensation der Molecüle des Wasserdampfes beim Uebergange zum flüssigen Zustande.

C. Untersuchungen über die Lösungswärme der Salze und anderer Körper.

(Theilweise aus dem Journal für praktische Chemie [2] Band 16, Seite 323—341 und Band 17, Seite 165—183.)

Die vorhergehenden Abhandlungen enthalten schon viele Versuche über die Lösungswärme der Körper; so findet man im zweiten Bande Untersuchungen über die Lösungswärme der wichtigsten Verbindungen zwischen den Metalloiden, sowohl von gasförmigen Körpern wie den Wasserstoffsäuren, Kohlensäure, schwefliger Säure u. s. w., als auch von flüssigen und festen Körpern, wie Chlorverbindungen der Metalloide, Säuren u. s. w. Auch habe ich im ersten Bande den Einfluss der Temperatur auf die Grösse der Lösungswärme und der Verdünnungswärme besprochen. In den beiden vorangehenden Abhandlungen des dritten Bandes finden sich ebenfalls zahlreiche Untersuchungen über diesen Gegenstand, nämlich über die Aenderung der Lösungswärme mit dem Wassergehalt der Lösung, sowie über Aenderung der Lösungswärme der wasserhaltigen Salze mit der Anzahl der im Salze enthaltenen Wassermolecülen. Das folgende Kapitel enthält in seinen drei Abschnitten:

I. meine übrigen diesen Gegenstand betreffenden experimentellen Untersuchungen; doch werden diejenigen, welche besondere Methoden verlangen, erst in der zweiten Abtheilung dieses Bandes gegeben;

II. eine systematisch geordnete Zusammenstellung der Lösungswärme sämmtlicher von mir untersuchten Körper, und

III. theoretische Untersuchungen über die Lösungswärme, auf Grund der erreichten numerischen Resultate.

I.

Experimentelle Untersuchungen.

Die meisten der untersuchten Salze sind in Wasser leicht löslich, und konnte also die Lösungswärme für diese direkt gemessen werden, indem eine gewogene Quantität des Salzes in dem Wasser des Calorimeters gelöst und dann die Wärmetönung gemessen wurde. Nur für einige schwer lösliche Körper waren specielle Methoden nothwendig.

Der Wassergehalt der krystallisirten, wasserhaltigen Salze wurde durch die Analyse bestimmt, und bei der Darstellung derselben wurde dafür Sorge getragen, dass sie die volle, für das krystallisirte Salz normale Wassermenge enthielten; das Trocknen wurde demnach unterbrochen, sobald die Analyse einen um einen geringen Bruchtheil eines Molecüls grösseren als den normalen Wassergehalt anzeigte. Sobald nämlich der Wassergehalt unter den normalen herabsinktt, ändert sich die Wärmetönung der Lösung beträchtlich, während ein ganz geringer Ueberschuss an Wasser ohne merklichen Einfluss auf die Lösungswärme ist, wenn nur das entsprechende Gewicht des Salzes abgewogen wird.

In der That kann man durch die Aenderung der Lösungswärme mit grosser Schärfe den Punkt bestimmen, bei welchem das Salz seinen normalen Wassergehalt enthält, und ich habe mich dieser Methode zur Feststellung der normalen Zusammensetzung einiger Salze, wie $BaJ_2 . 7H_2O$, $AuCl_4H . 4H_2O$ u. s. w., mit gutem Erfolg bedient.

Im Abschnitt II, welcher die tabellarische Zusammenstellung der Resultate enthält, wird man den durch die Analyse der Salze gefundenen Wassergehalt angegeben finden. In der folgenden Tabelle sind die übrigen experimentellen Daten zusammengestellt, und zwar bezeichnet

m die Molecularformel des zu lösenden Körpers;

M das Moleculargewicht desselben für $H = 1$ Grm.;

a das Gewicht des gelösten Körpers in Grammen;

s dasselbe als Bruchtheil eines Molecüls, also $s = \frac{a}{M}$;

b das Gewicht der Wassermenge der entstehenden Lösung in Grammen, d. h. die zur Lösung benutzte Wassermenge um diejenige des gelösten Salzes vermehrt;
p den Wasserwerth des Calorimeters (5 bis 9,7 Grm.);
t_b und t_c die Temperatur des Wassers vor und nach der Lösung des Körpers, und
R die Wärmetönung für das Moleculargewicht des gelösten Körpers berechnet.

Der letzte Werth oder die gesuchte Lösungswärme folgt dann aus der Formel

$$R = \frac{1}{s}(b+p)(t_c - t_b) = \frac{M}{a}(b+p)(t_c - t_b).$$

Die zur Lösung benutzte Wassermenge ist gewöhnlich gleich gross für gleiche Aequivalente der Salze, und zwar 200 oder 400 Molecüle. Man findet die Quantität derselben in der Tabelle im Abschnitt II der Lösungswärme hinzugefügt.

---

1. Haloidsalze.

No.	m	a	$b+p$	t_b	t_c	R
1799	KBr	29,78	909,7	19,600	18,202	— 5087
1800				19,522	18,130	— 5065
1801	KJ	41,50	909,7	19,026	17,625	— 5108
1802				19,005	17,600	— 5112
1803	NaCl	29,25	909,7	16,735	16,090	— 1173
1804				16,770	16,120	— 1182
1805	NaBr	25,75	909,7	16,600	16,545	— 200
1806				19,650	19,600	— 182
1807	NaJ	37,50	909,7	20,130	20,465	+ 1219
1808				20,126	20,462	+ 1223
1809	NaBr . 2 H_2O	15,78	606	18,620	17,755	— 4717
1810				18,545	17,682	— 4706
1811	NaJ . 2 H_2O	20,67	606	18,685	17,950	— 4009
1812				19,770	19,040	— 3982

No.	m	a	b + p	t_b	t_c	R
1813	LiCl	6,695	606	18,460	20,650	+ 8444[c]
1814		7,075	606	18,500	20,820	+ 8445
1815		4,875	606	18,455	20,050	+ 8427
1816	$BaBr_2$	24,75	606	17,955	18,645	+ 5018
1817				18,490	19,170	+ 4945
1818	$BaBr_2 . 2H_2O$	27,75	606	18,927	18,355	− 4159
1819				18,790	18,225	− 4109
1820	$BaJ_2 . 7H_2O$	34,06	606	19,125	18,380	− 6894
1821		35,70	606	19,635	18,865	− 6796
1822	$CaBr_2 . 6H_2O$	24,71	606	20,450	20,300	− 1133
1823		18,57	603	20,555	20,450	− 1052
1824	$CaBr_2$	16,67	606	19,500	22,875	+ 24544
1825				19,400	22,765	+ 24470
1826	CaJ_2	24,50	606	18,545	22,360	+ 27743
1827				18,600	22,400	+ 27634
1828	Al_2Cl_6	4,730	807	17,670	21,020	+153060
1829		4,040	807	17,645	20,510	+153250
1830		4,455	807	17,775	20,965	+154750
1831	$ZnCl_2$	20,01	808	16,680	19,520	+ 15590
1832		18,09	808	16,425	19,005	+ 15670
1833	$ZnBr_2$	18,77	606	19,355	21,420	+ 15016
1834				19,362	21,430	+ 15038
1835	ZnJ_2	26,60	606	19,200	20,750	+ 11272
1836				19,140	20,700	+ 11344
1837	$CdCl_2$	20,00	808	16,820	17,225	+ 2994
1838				16,740	17,150	+ 3031
1839	$CdBr_2$	22,67	606	17,470	17,530	+ 436
1840				18,620	18,680	+ 436
1841	CdJ_2	30,50	606	19,515	19,385	− 945
1842				19,190	19,055	− 981
1843	$CdCl_2 . 2H_2O$	18,25	606	18,935	19,045	+ 800
1844				18,600	18,700	+ 727
1845	$CdBr_2 . 4H_2O$	19,11	606	18,242	17,570	− 7330
1846				18,330	17,665	− 7254

No.	m	a	$b+p$	t_b	t_c	R
1847	$MnCl_2$	19,07	808	16,500	19,480	+ 15910
1848		12,23	808	16,765	18,700	+ 16110
1849	$MnCl_2 . 4H_2O$	16,52	606	18,955	19,170	+ 1562
1850				19,685	19,895	+ 1527
1851	$FeCl_2$	18,18	808	17,565	20,740	+ 17920
1852		12,40	808	17,120	19,280	+ 17880
1853	$FeCl_2 . 4H_2O$	16,58	606	19,300	19,675	+ 2728
1854				19,260	19,640	+ 2764
1855	Fe_2Cl_6	4,295	808	17,020	18,055	+ 63280
1856		7,765	808	16,900	18,780	+ 63580
1857		7,310	808	16,340	18,100	+ 63225
1858	$CoCl_2$	6,85	506	17,380	19,295	+ 18390
1859		8,83	506	17,505	19,960	+ 18289
1860	$CoCl_2 . 6H_2O$	19,83	606	18,715	18,325	− 2836
1861				19,600	19,205	− 2872
1862	$NiCl_2$	6,93	506	17,625	19,650	+ 19222
1863		9,43	506	17,285	20,025	+ 19113
1864	$NiCl_2 . 6H_2O$	19,83	606	18,440	18,285	− 1127
1865				18,875	18,710	− 1200
1866	$CuCl_2$	10,98	808	17,360	18,480	+ 11077
1867		8,99	808	17,545	18,462	+ 11078
1868	$CuCl_2 . 2H_2O$	14,20	606	18,275	18,850	+ 4182
1869		14,20	606	18,272	18,855	+ 4240
1870		18,93	812	18,745	19,320	+ 4201
1871	$CuBr_2$	18,62	606	18,982	20,120	+ 8275
1872				18,245	19,375	+ 8217
1873	$HgCl_2$	22,58	455	18,120	17,530	− 3222
1874				18,540	17,920	− 3384
1875	$HgCl_4K_2 . H_2O$	18,25	456	19,045	17,550	− 16362
1876				19,555	18,055	− 16416
1877	$HgBr_4K_2$	19,94	405	18,555	17,750	− 9780
1878				18,450	17,650	− 9720
1879	HgJ_4K_2	39,30	727	18,455	17,780	− 9814
1880		26,20	727	18,780	18,320	− 10030

No.	m	a	$b+p$	t_b	t_c	R
1881	$SnCl_4K_2.H_2O$	14,84	456	19,825	18,600	— 13406[c]
1882				19,412	18,185	— 13426
1883	$AuCl_3$	13,24	721	18,030	18,300	+ 4449
1884	$AuCl_3.2H_2O$	18,86	606	18,125	17,970	— 1690
1885	$AuCl_4H.4H_2O$	25,26	606	19,372	18,780	— 5844
1886		39,43	606	18,533	17,615	— 5806
1887	$AuBr_4H.5H_2O$	20,33	608	18,225	17,600	— 11400
1888				18,425	17,800	— 11400
1889	$PtCl_4K_2$	23,07	606	16,560	15,450	— 12191
1890		21,08	606	18,440	17,420	— 12257
1891	$PtCl_4(NH_4)_2$	18,80	606	18,815	18,115	— 8484
1892	$PtBr_4K_2$	29,80	727	19,200	18,470	— 10614
1893		39,74	908	19,712	18,930	— 10651
1894	$PtBr_6Na_2$	30,17	455	18,710	19,625	+ 9991
1895	$PtBr_6Na_2.6H_2O$	34,67	455	18,870	18,090	— 8518
1896				19,370	18,585	— 8573
1897	$Pt(NH_3)_4Cl_2.H_2O$	29,60	598	18,820	17,600	— 8756
1898	$PdCl_4K_2$	16,30	727	19,655	18,720	— 13594
1899				19,375	18,435	— 13668
1900	NH_4Cl	13,38	909,7	17,945	16,873	— 3900
1901				17,863	16,800	— 3864
1902	NH_4Br	21,78	808	18,295	17,078	— 4425
1903				18,317	17,100	— 4425
1904		24,50	910	20,635	19,445	— 4332
1905				20,020	18,825	— 4348
1906	NH_4J	36,22	910	18,285	17,300	— 3585
1907				18,095	17,115	— 3567
1908				20,133	19,165	— 3528
1909				20,015	19,048	— 3520
1910	$S(C_2H_5)_3J$	30,75	607	17,680	16,495	— 5752
1911	KCN	15,00	728	19,805	18,855	— 2997
1912				19,712	18,755	— 3020

2. Nitrate.

No.	m	s	$b+p$	t_b	t_e	R
1913	$LiNO_3$	$\frac{1}{3}$	606	20,100	20,260	+ 291[c]
1914				20,075	20,240	+ 300
1915	$NaNO_3$	$\frac{1}{4}$	909,7	18,300	16,910	— 5057
1916			909,7	18,212	16,830	— 5028
1917			908	18,530	17,150	— 5012
1918	KNO_3	$\frac{1}{4}$	909,7	18,300	15,950	— 8550
1919				17,987	15,655	— 8486
1920				18,170	15,829	— 8514
1921	$AmNO_3$	$\frac{1}{4}$	909,7	18,110	16,375	— 6313
1922				18,105	16,365	— 6331
1923	$TlNO_3$	$\frac{1}{6}$	908	18,885	17,050	— 9996
1924				18,660	16,835	— 9942
1925	$AgNO_3$	$\frac{1}{6}$	607	18,765	17,275	— 5426
1926				18,700	17,200	— 5463
1927	BaN_2O_6	$\frac{1}{8}$	909,7	20,760	19,470	— 9388
1928				20,445	19,150	— 9420
1929	PbN_2O_6	$\frac{1}{12}$	607	19,067	18,025	— 7590
1930		$\frac{1}{12}$	607	19,030	17,985	— 7612
1931		$\frac{1}{8}$	908	18,670	17,620	— 7627
1932	SrN_2O_6	$\frac{1}{12}$	607	18,885	18,250	— 4624
1933				18,785	18,150	— 4624
1934	CaN_2O_6	$\frac{1}{12}$	606	15,905	16,450	+ 3963
1935				15,940	16,480	+ 3927
1936	$SrN_2O_6 . 4H_2O$	$\frac{1}{12}$	609	19,662	17,980	— 12292
1937				19,785	18,100	— 12313
1938				20,340	18,660	— 12277
1939	$CaN_2O_6 . 4H_2O$	$\frac{1}{12}$	609	19,790	18,800	— 7235
1940				19,820	18,825	— 7271
1941	$CdN_2O_6 . 4H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	19,200	18,505	— 5054
1942				19,275	18,585	— 5018
1943	$CdN_2O_6 . H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	17,870	18,440	+ 4145
1944				17,100	17,680	+ 4218

No.	m	s	$b+p$	t_b	t_c	R
1945	$MgN_2O_6.6H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	18,010	17,425	— 4254[c]
1946				17,900	17,325	— 4181
1947	$MnN_2O_6.6H_2O$	$\frac{1}{8}$	908	19,050	18,370	— 4939
1948				19,035	18,360	— 4903
1949	$ZnN_2O_6.6H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	18,545	17,740	— 5854
1950				18,556	17,755	— 5825
1951	$NiN_2O_6.6H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	18,345	17,320	— 7454
1952				18,360	17,330	— 7490
1953	$CoN_2O_6.6H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	18,380	17,705	— 4909
1954				18,800	18,110	— 5018
1955	$CuN_2O_6.6H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	17,975	16,510	—10650
1956				18,520	17,040	—10763

3. Sulfate.

No.	m	s	$b+p$	t_b	t_c	R
1957	$Li_2SO_4.H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	18,512	18,980	+ 3403[c]
1958				17,585	18,055	+ 3418
1959	Li_2SO_4	$\frac{1}{8}$	606	19,555	21,220	+ 6054
1960				19,610	21,270	+ 6036
1961	K_2SO_4	$\frac{1}{8}$	909,7	17,978	17,105	— 6354
1962				17,925	17,045	— 6404
1963	Am_2SO_4	$\frac{1}{8}$	909,7	18,207	17,880	— 2379
1964			909,7	18,182	17,857	— 2365
1965			908,0	18,438	18,112	— 2368
1966	Na_2SO_4[1])	$\frac{1}{10}$	727	18,065	18,100	+ 254
1967				18,022	18,050	+ 204
1968				17,210	17,240	+ 218
1969				17,190	17,225	+ 254

[1] Aus $Na_2SO_4.H_2O$ durch Erhitzen dargestellt.

No.	m	s	$a+p$	t_b	t_c	R
1970	Na_2SO_4 [1]	$\frac{1}{10}$	727	18,602	18,625	+ 167
1971				18,570	18,595	+ 182
1972	$KHSO_4$	$\frac{1}{4}$	908	17,676	16,627	— 3810
1973				17,715	16,670	— 3795
1974	$NaHSO_4$	$\frac{1}{4}$	908	16,850	17,175	+ 1181
1975				16,830	17,162	+ 1206
1976	$NH_4.HSO_4$	$\frac{1}{4}$	908	18,755	18,745	— 36
1977				18,455	18,452	— 11
1978	Fl_2SO_4	$\frac{1}{36}$	405	18,070	17,510	— 8172
1979				17,980	17,405	— 8388
1980	$FeSO_4.7H_2O$	$\frac{1}{12}$	607	18,520	17,900	— 4515
1981				18,500	17,880	— 4515
1982	$CoSO_4.7H_2O$	$\frac{16,44}{281}$	908	19,455	19,225	— 3570
1983				19,440	19,210	— 3570
1984	$NiSO_4.7H_2O$	$\frac{1}{16}$	908	19,305	19,010	— 4286
1985				19,405	19,115	— 4213
1986	$K_2Al_2(SO_4)_4.24H_2O$	$\frac{1}{48}$	908	19,420	18,960	—20049
1987				19,375	18,910	—20267
1988			607	18,415	17,720	—20250
1989				18,310	17,615	—20250
1990	$K_2Cr_2(SO_4)_4.24H_2O$	$\frac{1}{48}$	607	18,487	17,827	—19230
1991				18,458	17,805	—19026
1992	$Be_2(SO_4)_3.12H_2O$	$\frac{1}{36}$	608	17,940	18,085	+ 3171
1993				17,702	17,847	+ 3171
1994				18,100	18,255	+ 3390
1995				18,000	18,155	+ 3390
1996	$Y_2(SO_4)_3.8{,}04\,H_2O$	$\frac{1}{24}$	908	18,265	18,755	+ 10680
1997	$Di_2(SO_4)_3.8{,}82\,H_2O$	$\frac{1}{24}$	908	17,930	18,220	+ 6320
1998	$Ce_2(SO_4)_3.4{,}4\,H_2O$	$\frac{1}{24}$	908	19,340	20,080	+ 16126

Die experimentellen Daten der Versuche über andere Sulfate sind in der vorhergehenden Abhandlung B gegeben.

[1] Aus $Na_2SO_4.10H_2O$ durch Verwitterung und späteres Erhitzen dargestellt.

4. Dithionate.

No.	m	s	$b+p$	t_b	t_c	R
1999	$K_2S_2O_6$	$\frac{1}{20}$	454	18,560	17,125	—13030[c]
2000				19,005	17,575	—12984
2001	$Na_2S_2O_6$	$\frac{1}{12}$	606	19,655	18,873	— 5687
2002				19,762	18,980	— 5687
2003	$Na_2S_2O_6.2H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	18,475	16,870	—11671
2004				18,970	17,370	—11635
2005	$Ag_2S_2O_6.2H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	18,305	16,890	—10290
2006				18,620	16,185	—10435
2007	$BaS_2O_6.2H_2O$	$\frac{1}{8}$	909,7	18,553	17,600	— 6936
2008				18,932	17,980	— 6929
2009	$SrS_2O_6.4H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	18,815	17,540	— 9272
2010				18,880	17,610	— 9235
2011	$CaS_2O_6.4H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	18,395	17,300	— 7962
2012				18,490	17,393	— 7980
2013	$PbS_2O_6.4H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	18,070	16,900	— 8508
2014				18,680	17,500	— 8581
2015	$MgS_2O_6.6H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	20,270	19,855	— 3018
2016				19,700	19,300	— 2909
2017	$MnS_2O_6.6H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	19,250	18,982	— 1948
2018				19,205	18,943	— 1905
2019	$ZnS_2O_6.6H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	18,633	18,325	— 2240
2020	$NiS_2O_6.6H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	19,042	18,705	— 2449
2021				18,920	18,590	— 2400
2022	$CuS_2O_6.5H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	18,170	17,500	— 4870

5. Acetate.

No.	m	s	$b+p$	t_b	t_c	R
2023	$KC_2H_3O_2$	$\frac{1}{4}$	908	18,900	19,820	+ 3340[c]
2024	$NaC_2H_3O_2$	$\frac{1}{4}$	908	18,955	20,020	+ 3868
2025				18,905	19,972	+ 3875

No.	m	s	$b+p$	t_b	t_c	R
2026	$NaC_2H_3O_2 . 3H_2O$	$\frac{1}{8}$	908	19,535	18,880	— 4758
2027				19,500	18,830	— 4867
2028	$Pb(C_2H_3O_2)_2 . 3H_2O$	$\frac{1}{16}$	908	20,355	19,930	— 6174
2029				20,125	19,705	— 6102
2030	$Ba(C_2H_3O_2)_2 . 3H_2O$	$\frac{1}{16}$	909,7	18,212	18,135	— 1121
2031				18,180	18,100	— 1164
2032				18,200	18,125	— 1092
2033				18,195	18,112	— 1209
2034	$Cu(C_2H_3O_2)_2 . H_2O$	$\frac{1}{12}$	606	19,000	19,020	+ 146
2035				18,940	18,965	+ 183
2036	$Er_2(C_2H_3O_2)_6 . 8H_2O$	$\frac{1}{60}$	909,7	19,675	19,690	+ 1364

6. Einige andere Körper.

No.	m	s	$b+p$	t_b	t_c	R
2037	$Na_2B_2O_7 . 10H_2O$	$\frac{1}{32}$	908	20,180	19,300	— 25569
2038				20,120	19,250	— 26150
2039	$AmNaHPO_4 . 4H_2O$	$\frac{1}{16}$	908	20,685	19,945	— 10751
2040				20,600	19,860	— 10751
2041	$K_2C_2O_4 . H_2O$	$\frac{1}{16}$	908	20,000	19,490	— 7409
2042				19,950	19,440	— 7409
2043	$Na_2S_2O_3 . 5H_2O$	$\frac{1}{10}$	728	19,805	18,250	— 11320
2044				20,415	18,845	— 11430
2045	$K_2S_4O_6$	$\frac{1}{12}$	757	18,355	16,900	— 13217
2046				18,765	17,325	— 13081
2047	$K_2S_3O_6$	$\frac{1}{12}$	757	19,000	17,625	— 12490
2048				18,942	17,570	— 12463
2049	$K_2Mn_2O_8$	$\frac{1}{20}$	908	18,670	17,530	— 20700
2050				18,580	17,430	— 20880
2051	$K_2Cr_2O_7$	$\frac{1}{12}$	606	19,115	16,820	— 16690
2052				18,962	16,665	— 16704

No.	m	s	$b+p$	t_b	t_c	R
2053	$Ba(ClO_3)_2 . H_2O$	$\frac{1}{12}$	909,7	18,810	17,780	— 11243°
2054				18,700	17,675	— 11188
2055				18,835	17,800	— 11298
2056	$Ba(PO_2H_2)_2 . H_2O$	$\frac{1}{30}$	485	18,380	18,400	+ 291
2057	$Ba(C_2H_5 . SO_4)_2 . 2H_2O$	$\frac{1}{16}$	909,7	18,442	18,100	— 4977
2058				18,380	18,033	— 5049
2059				18,362	18,025	— 4905
2060				18,350	18,010	— 4948
2061	$B_2O_3 . 3H_2O$	$\frac{1}{16}$	908	19,380	18,640	— 10751
2062				19,275	18,530	— 10824
2063	$C_4H_6O_6$	$\frac{1}{8}$	908	19,675	19,180	— 3596
2064				19,600	19,105	— 3596
2065	$C_6H_8O_7$	$\frac{1}{12}$	908	18,450	18,080	— 4032
2066				18,445	18,062	— 4173
2067	$C_6H_8O_7 . H_2O$	$\frac{1}{8}$	908	19,575	18,690	— 6428
2068				19,490	18,605	— 6428
2069	$C_6H_6O_6$	$\frac{1}{6}$	908	17,142	16,375	— 4179
2070				17,027	16,260	— 4179

II.

Tabellarische Zusammenstellung der Lösungswärme der Körper.

Die folgenden Tabellen enthalten eine Zusammenstellung der Lösungswärme sämmtlicher von mir untersuchten Körper; ich habe die Tabellen nicht auf die Lösungswärme der Haloid- und Amphidsalze beschränkt, sondern auch diejenige der Verbindungen zwischen Metalloiden mit aufgenommen. Das Material

zerfällt in vier Gruppen; die erste enthält die Absorptionswärme gasförmiger Körper, die zweite die Lösungswärme flüssiger Körper, die dritte diejenige fester Verbindungen zwischen Metalloiden, und die vierte die Lösungswärme der Oxyde, Hydrate, Haloid- und Amphidsalze der Metalle; diese Gruppe ist selbstverständlich die umfangreichste.

Die Tabellen enthalten erstens die Molecülformel der Verbindung, und folgt daraus das Moleculargewicht des Körpers, für welches die Lösungswärme berechnet ist. Ferner enthalten die Tabellen die Wassermenge der durch die Lösung entstandenen Flüssigkeit und zwar die Anzahl der Molecüle Wasser auf ein Molecül des gelösten Körpers. Die zur Lösung der wasserhaltigen Salze benutzte Wassermenge ist demnach um diejenige des Salzes geringer als die in der Tabelle angegebene; wenn z. B. die Tabelle die Lösungswärme von $Na_2SO_4 . 10H_2O$ bei 400 Mol. Wasser gleich -16160^c giebt, so gilt dieser Werth für die Lösung von einem Molecül des zehnfach gewässerten Salzes in 390 Mol. Wasser. Für wasserhaltige Salze, deren Zusammensetzung analytisch controllirt wurde, ist die gefundene Anzahl der Molecüle Wasser in einer besonderen Spalte angegeben.

Mit Ausnahme der Chlorverbindungen des Siliciums, Titans, Antimons, Wismuths und Tellurs lösen die in den Tabellen enthaltenen Körper sich alle völlig in Wasser; die Zersetzung der genannten Chloride ist eine partielle, worüber in den Specialabhandlungen nähere Auskunft ertheilt ist. Für einige andere Körper, für welche die Bestimmung der Lösungswärme specielle Methoden erforderte, und deren experimentelle Daten nicht schon gegeben sind, verweise ich auf die zweite Abtheilung dieses Bandes. Hierher gehören Haloidverbindungen von Blei, Thallium, Gold, Zinn und Platin, sowie Thalliumoxyd.

Sämmtliche Angaben gelten für die Körper in dem normalen Zustande und bei einer Temperatur von 18 bis 20° C.

1. Verbindungen zwischen Metalloiden.

a. Gasförmige Körper.

Stoff (gasförmig)	Molecularformel	Wasser-molecüle der Lösung	Absorptions-wärme für 1 Mol. des Körpers
Chlorwasserstoff	HCl	300	17315[c]
Bromwasserstoff	HBr	400	19940
Jodwasserstoff	HJ	500	19210
Wasserdampf bei 18°	H_2O	—	10430
Schwefelwasserstoff	H_2S	900	4560
Ammoniak	H_3N	200	8430
Chloroxydul	Cl_2O	800	9440
Stickstoffdioxyd	NO_2	300	7755
Schwefeldioxyd	SO_2	250	7700
Kohlendioxyd	CO_2	1500	5880
Carbonylchlorid	$COCl_2$	—	57970
Carbonylsulfid	COS	—	6750

b. Flüssige Körper.

Stoff (flüssig)	Molecularformel	Wasser-molecüle der Lösung	Lösungs-wärme für 1 Mol. des Körpers
Brom	Br_2	600	1080[c]
Schwefeldioxyd, verflüss.	SO_2	300	1500
Schwefeltrioxyd	SO_3	1600	39170
Pyro-Schwefelsäure	$S_2O_7H_2$	1600	54320
Schwefelsäure	SO_4H_2	1600	17850
Schwefelsäure 3. Hydrat	$SO_4H_2\ H_2O$	1600	11470
Sulfurylchlorid	SO_2Cl_2	800	62900
Salpetersäure	NO_3H	300	7480
Phosphorsäure	PO_4H_3	120	5210
Phosphorige Säure	PO_3H_3	120	2940
Unterphosphorige Säure	PO_2H_3	200	2140

Stoff (flüssig)	Molecularformel	Wasser-molecüle der Lösung	Lösungs-wärme für 1 Mol. des Körpers
Phosphortrichlorid	PCl_3	1000	65140^c
Phosphoroxychlorid	$POCl_3$	1100	72190
Arsentrichlorid	$AsCl_3$	900	17580
Antimonpentachlorid	$SbCl_5$	1100	35200
Siliciumchlorid	$SiCl_4$	3000	69260
Titanchlorid	$TiCl_4$	1600	57870
Zinnchlorid	$SnCl_4$	300	29920
Ameisensäure	CH_2O_2	200	150
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	200	375

c. Feste Verbindungen zwischen Metalloiden.

Stoff (fest)	Molecularformel	Wasser-molecüle der Lösung	Lösungs-wärme für 1 Mol. des Körpers
Jodsäureanhydrid	J_2O_5	—	— 1790^c
Jodsäure	JO_3H	200	— 2170
Ueberjodsäure	JO_6H_5	550	— 1380
Phosphorsäure	PO_4H_3	120	+ 2690
Phosphorige Säure	PO_3H_3	120	— 130
Unterphosphorige Säure	PO_2H_3	200	— 170
Phosphorsäureanhydrid	P_2O_5	550	+ 35600
Arsensäureanhydrid	As_2O_5	—	+ 6000
Arsensäure	AsO_4H_3	230	— 400
Arsenige Säure	As_2O_3	—	— 7550
Selendioxyd	SeO_2	200	— 920
Oxalsäure	$C_2O_4H_2$	300	— 2260
Oxalsäure, kryst.	$C_2O_4H_2.2H_2O$	530	— 8590
Borsäure, kryst.	$B_2O_3.3H_2O$	800	— 10790
Phosphorpentachlorid	PCl_5	1800	+123440
Antimontrichlorid	$SbCl_3$	—	+ 8910

Stoff (fest)	Molecularformel	Wasser-molecüle der Lösung	Lösungs-wärme für 1 Mol. des Körpers
Wismuthtrichlorid	$BiCl_3$	—	+ 7830^c
Selentetrachlorid	$SeCl_4$	1600	+ 30370
Tellurtetrachlorid	$TeCl_4$	1200	+ 20340
Ammoniumchlorid	NH_4Cl	200	— 3880
— bromid	NH_4Br	200	— 4380
— jodid	NH_4J	200	— 3550
— nitrat	$NH_4.NO_3$	200	— 6320
— sulfat	$(NH_4)_2SO_4$	400	— 2370
— bisulfat	$NH_4.SO_4H$	200	— 20
Hydroxylaminchlorid	$NH_3O.HCl$	200	— 3650
— sulfat	$(NH_3O)_2SO_4$	660	— 960
Triäthylsulfinjodid	$S(C_2H_5)_3J$	267	— 5750
Weinsäure	$C_4H_6O_6$	400	— 3600
Citronensäure	$C_6H_8O_7$	600	— 4100
	$C_6H_8O_7.H_2O$	400	— 6430
Aconitsäure	$C_6H_6O_6$	300	— 4180

2. Oxyde, Hydrate, Haloid- und Amphidsalze der Metalle.

Metall	Molecularformel	Wasser-molecüle der Lösung	Lösungs-wärme bei c. 18° C.	Wasser-molecüle n. d. Analyse
Kalium	KCl	200	— 4440^c	
	KBr	200	— 5080	
	KJ	200	— 5110	
	KCN	175	— 3010	
	KOH	250	+13290	
	KNO_3	200	— 8520	
	$KClO_3$	400	—10040	

Metall	Molecularformel	Wassermolecüle der Lösung	Lösungswärme bei c. 18° C.	Wassermolecüle n. d. Analyse	
Kalium	$KBrO_3$	200	— 9760c		
	KJO_3	500	— 6780		
	K_2CO_3	400	+ 6490		
	$K_2CO_3 . \frac{1}{2} H_2O$	400	+ 4280	0,507	
	$K_2CO_3 . \frac{3}{2} H_2O$	400	— 380	1,550	
	K_2SO_4	400	— 6380		
	$KHSO_4$	200	— 3800		
	$K_2S_2O_6$	500	—13010		
	$K_2S_3O_6$	500	—12460		
	$K_2S_4O_6$	500	—13150		
	$K_2Cr_2O_7$	400	—16700		
	$K_2Mn_2O_8$	1000	—20780		
	$K_2C_2O_4 . H_2O$	800	— 7410		
	$KC_2H_3O_2$	200	+ 3340		
Natrium	$NaCl$	100	— 1180		
	$NaBr$	200	— 190		
	$NaBr . 2H_2O$	300	— 4710		
	NaJ	200	+ 1220		
	$NaJ . 2H_2O$	300	— 4010		
	$NaOH$	200	+ 9940		
	$NaNO_3$	200	— 5030		
	Na_2CO_3	400	+ 5640		
	$Na_2CO_3 . H_2O$	400	+ 2250		
	$Na_2CO_3 . 2H_2O$	400	+ 20		
	$Na_2CO_3 . 10H_2O$	400	—16160		
	Na_2SO_4	400	+ 460		geschmolzen
		400	+ 170		verwittert
	$Na_2SO_4 . H_2O$	400	— 1900		
	$Na_2SO_4 . 10H_2O$	400	—18760	10,00	
	$NaHSO_4$	200	+ 1190		
	$Na_2S_2O_6$	400	— 5370	0,09	
	$Na_2S_2O_6 . 2H_2O$	400	—11650	2,13	
	$Na_2S_2O_3 . 5H_2O$	400	—11370		

Metall	Molecularformel	Wasser-molecüle der Lösung	Lösungs-wärme bei c. 18° C.	Wasser-molecüle n. d. Analyse
Natrium	Na_2HPO_4	400	+ 5640c	
	$Na_2HPO_4 . 2H_2O$	400	— 390	
	$Na_2HPO_4 . 12H_2O$	400	— 22830	12,09
	$Na_2NH_4PO_4 . 4H_2O$	800	— 10750	
	$Na_4P_2O_7$	800	+ 11850	
	$Na_4P_2O_7 . 10H_2O$	800	— 11670	10,27
	$Na_2B_2O_7 . 10H_2O$	1600	— 25860	
	$NaC_2H_3O_2 . 3H_2O$	400	— 4810	
	$NaC_2H_3O_2$	200	+ 3870	
Lithium	$LiCl$	230	+ 8440	
	$LiNO_3$	100	+ 300	
	Li_2SO_4	200	+ 6050	
	$Li_2SO_4 . H_2O$	400	+ 3410	1,10
Baryum	$BaCl_2$	400	+ 2070	
	$BaCl_2 . 2H_2O$	400	— 4930	
	$BaBr_2$	400	+ 4980	
	$BaBr_2 . 2H_2O$	400	— 4130	2,00
	$BaJ_2 . 7H_2O$	500	— 6850	7,17
	BaO	—	+ 34520	
	BaO_2H_2	—	+ 12260	
	$BaO_2H_2 . 8H_2O$	400	— 15210	7,98
	BaN_2O_6	400	— 9400	
	$BaCl_2O_6 . H_2O$	600	— 11240	
	$BaS_2O_6 . 2H_2O$	400	— 6930	2,00
	$BaSO_4$	—	— 5580	
	$Ba(PO_2H_2)_2 . H_2O$	800	+ 290	
	$Ba(C_2H_5 . SO_4)_2 . 2H_2O$	800	— 4970	
	$Ba(C_2H_3O_2)_2 . 3H_2O$	800	— 1150	
Strontium	$SrCl_2$	400	+ 11140	
	$SrCl_2 . 6H_2O$	400	— 7500	6,00
	$SrBr_2$	400	+ 16110	
	$SrBr_2 . 6H_2O$	400	— 7220	6,18

Metall	Molecularformel	Wasser-molecüle der Lösung	Lösungs-wärme bei c. 18° C.	Wasser-molecüle n. d. Analyse
Strontium	SrO	—	+ 29340[c]	
	SrO_2H_2	—	+ 11640	
	$SrO_2H_2 . 8H_2O$	—	— 14640	7,95
	SrN_2O_6	400	— 4620	
	$SrN_2O_6 . 4H_2O$	400	— 12300	4,02
	$SrS_2O_6 . 4H_2O$	400	— 9250	4,16
Calcium	$CaCl_2$	300	+ 17410	
	$CaCl_2 . 6H_2O$	400	— 4340	6,07
	$CaBr_2$	400	+ 24510	
	$CaBr_2 . 6H_2O$	400	— 1090	6,07
	CaJ_2	400	+ 27690	
	CaO	2500	+ 18330	
	CaO_2H_2	2500	+ 2790	
	CaN_2O_6	400	+ 3950	
	$CaN_2O_6 . 4H_2O$	400	— 7250	4,20
	$CaS_2O_6 . 4H_2O$	400	— 7970	4,14
	$CaSO_4$	—	+ 4440	
	$CaSO_4 . 2H_2O$	—	— 300	
Magnesium	$MgCl_2$	800	+ 35920	
	$MgCl_2 . 6H_2O$	400	+ 2950	6,11
	MgO_2H_2	—	0	
	$MgN_2O_6 . 6H_2O$	400	— 4220	6,06
	$MgS_2O_6 . 6H_2O$	400	— 2960	6,22
	$MgSO_4$	400	+ 20280	
	$MgSO_4 . H_2O$	400	+ 13300	
	$MgSO_4 . 7H_2O$	400	— 3800	
	$K_2Mg(SO_4)_2 . 6H_2O$	600	— 10020	6,20
	$K_2Mg(SO_4)_2$	600	+ 10600	
Aluminium	Al_2Cl_6	2500	+153690	
	$K_2Al_2(SO_4)_4 . 24H_2O$	2400	— 20240	
Cerium	$Ce_2(SO_4)_3 . 4{,}4H_2O$	1200	+ 16130	4,38
Yttrium	$Y_2(SO_4)_3 . 8H_2O$	1200	+ 10680	8,04

Metall	Molecularformel	Wasser-molecüle der Lösung	Lösungs-wärme bei c. 18° C.	Wasser-molecüle n. d. Analyse
Didym	$Di_2(SO_4)_3 . 8 H_2O$	1200	+ 6320[c]	8,82
Lanthan	$La_2(SO_4)_3 . 8 H_2O$	—	+ 4000?	8,9
Beryllium	$Be_2(SO_4)_3 . 12 H_2O$	1200	+ 3300	12,00
Erbium	$Er_2(C_2H_3O_2)_6 . 8 H_2O$	3000	+ 1360	
Chrom	$K_2Cr_2(SO_4)_4 . 24 H_2O$	1600	— 22300	
	$K_2Cr_2O_7$	400	— 16700	
Zink	$ZnCl_2$	300	+ 15630	
	$ZnBr_2$	400	+ 15030	
	ZnJ_2	400	+ 11310	
	$ZnN_2O_6 . 6 H_2O$	400	— 5840	5,94
	$ZnS_2O_6 . 6 H_2O$	400	— 2420	6,08
	$ZnSO_4$	400	+ 18430	
	$ZnSO_4 . H_2O$	400	+ 9950	
	$ZnSO_4 . 7 H_2O$	400	— 4260	7,00
	$K_2Zn(SO_4)_2$	600	+ 7910	
	$K_2Zn(SO_4)_2 . 6 H_2O$	600	— 11900	6,05
Kadmium	$CdCl_2$	400	+ 3010	
	$CdCl_2 . 2 H_2O$	400	+ 760	2,10
	$CdBr_2$	400	+ 440	
	$CdBr_2 . 4 H_2O$	600	— 7290	4,06
	CdJ_2	400	— 930	
	$CdSO_4$	400	+ 10740	
	$CdSO_4 . H_2O$	400	+ 6050	
	$CdSO_4 . \frac{8}{3} H_2O$	400	+ 2660	2,66
	$CdN_2O_6 . H_2O$	400	+ 4180	1,00
	$CdN_2O_6 . 4 H_2O$	400	— 5040	4,19
Mangan	$MnCl_2$	350	+ 16010	
	$MnCl_2 . 4 H_2O$	400	+ 1540	3,88
	$MnSO_4$	400	+ 13790	
	$MnSO_4 . H_2O$	400	+ 7820	
	$MnSO_4 . 5 H_2O$	400	+ 40	5,02

Metall	Molecularformel	Wassermolecüle der Lösung	Lösungswärme bei c. 18° C.	Wassermolecüle n. d. Analyse
Mangan	$MnS_2O_6 . 6H_2O$	400	— 1930[c]	6,04
	$MnN_2O_6 . 6H_2O$	400	— 6150	
	$K_2Mn_2O_8$	1000	— 20790	
	$K_2Mn(SO_4)_2$	600	+ 6380	
	$K_2Mn(SO_4)_2 . 4H_2O$	600	— 6435	4,15
Eisen	$FeCl_2$	350	+ 17900	
	$FeCl_2 . 4H_2O$	400	+ 2750	
	Fe_2Cl_6	2000	+ 63360	
	$FeSO_4 . 7H_2O$	400	— 4510	
Kobalt	$CoCl_2$	400	+ 18340	
	$CoCl_2 . 6H_2O$	400	— 2850	5,80
	$CoSO_4 . 7H_2O$	800	— 3570	7,10
	$CoN_2O_6 . 6H_2O$	400	— 4960	6,08
Nickel	$NiCl_2$	400	+ 19170	
	$NiCl_2 . 6H_2O$	400	— 1160	6,02
	$NiSO_4 . 7H_2O$	800	— 4250	7,03
	$NiS_2O_6 . 6H_2O$	400	— 2420	6,08
	$NiN_2O_6 . 6H_2O$	400	— 7470	5,93
Kupfer	$CuCl_2$	600	+ 11080	
	$CuCl_2 . 2H_2O$	400	+ 4210	
	$CuBr_2$	400	+ 8250	
	$CuSO_4$	400	+ 15800	
	$CuSO_4 . H_2O$	400	+ 9320	
	$CuSO_4 . 5H_2O$	400	— 2750	
	$K_2Cu(SO_4)_2$	600	+ 9400	
	$K_2Cu(SO_4)_2 . 6H_2O$	600	— 13570	6,17
	$CuS_2O_6 . 5H_2O$	400	— 4870	5,00
	$CuN_2O_3 . 6H_2O$	400	— 10710	6,01
Thallium	Tl_2Cl_2	9000	— 20200	
	Tl_2O	570	— 3080	
	$Tl_2O_2H_2$	470	— 6310	

Metall	Molecularformel	Wassermolecüle der Lösung	Lösungswärme bei c. 18° C.	Wassermolecüle n. d. Analyse
Thallium	$Tl_2 SO_4$	1600	— 8280[c]	
	$Tl_2 N_2 O_6$	600	— 19940	
Blei	$Pb Cl_2$	1800	— 6800	
	$Pb Br_2$	2500	— 10040	
	$Pb N_2 O_6$	400	— 7610	
	$Pb S_2 O_6 . 4 H_2 O$	400	— 8540	4,14
	$Pb (C_2 H_3 O_2)_2 . 3 H_2 O$	800	— 6140	
Zinn	$Sn Cl_2$	300	+ 350	
	$Sn Cl_2 . 2 H_2 O$	200	— 5370	
	$Sn Cl_4 K_2 . H_2 O$	600	— 13420	
	$Sn Cl_4$	300	+ 29920	
	$Sn Cl_6 K_2$	800	— 3380	
Quecksilber	$Hg Cl_2$	300	— 3300	
	$Hg Cl_4 K_2 . H_2 O$	600	— 16390	
	$Hg Br_4 K_2$	660	— 9750	
	$Hg J_4 K_2$	800	— 9810	
Silber	$Ag_2 N_2 O_6$	400	— 10880	
	$Ag_2 SO_4$	1400	— 4480	
	$Ag_2 S_2 O_6 . 2 H_2 O$	400	— 10360	2,38
Gold	$Au Cl_3$	900	+ 4450	
	$Au Cl_3 . 2 H_2 O$	600	— 1690	2,10
	$Au Cl_4 H . 4 H_2 O$	400	— 5830	4,10
	$Au Br_3$	2000	— 3760	
	$Au Br_4 H . 5 H_2 O$	1000	— 11400	5,28
Palladium	$Pd Cl_4 K_2$	800	— 13630	
	$Pd Cl_6 K_2$	—	— 15000[?]	
Platin	$Pt Cl_4 K_2$	600	— 12220	
	$Pt Cl_4 (N H_4)_2$	660	— 8480	
	$Pt Cl_6 K_2$	—	— 13760	
	$Pt Cl_6 Na_2$	800	+ 8540	

Metall	Molecularformel	Wassermolecüle der Lösung	Lösungswärme bei c. 18° C.	Wassermolecüle n. d. Analyse
Platin	$PtCl_6Na_2 . 6H_2O$	900	— 10630[c]	5,98
	$PtBr_4K_2$	800	— 10630	
	$PtBr_6K_2$	2000	— 12260	
	$PtBr_6Na_2$	600	+ 9990	
	$PtBr_6Na_2 . 6H_2O$	800	— 8550	6,05
	$Pt(NH_3)_4Cl_2 . H_2O$	400	— 8760	

III.

Theoretische Betrachtungen über die Lösungswärme der Salze.

Beim ersten Blick auf die erhaltenen Zahlen, welche die Lösungswärme der Salze angeben, scheint sich keine Regelmässigkeit herauszustellen; denn sowohl die wasserfreien, als die wasserhaltigen Verbindungen lösen sich theils mit Wärmeabsorption, theils mit Wärmeentwicklung in Wasser, und auch die Zahlen selbst bieten anscheinend keine einfachen Verhältnisse.

In der That ist auch das Phänomen der Lösung ein sehr mannigfacher und oft sehr complicirter Process, da die Verbindungen durch die Lösung eine grössere oder geringere Zersetzung erleiden können. Besonders ist dieses der Fall mit vielen wasserfreien Haloidverbindungen, die sich dann auch nicht wieder aus der wässrigen Lösung abtrennen lassen, sondern bei der Verdampfung derselben entweder als wasserhaltige Haloidverbindungen oder durch vollständige Zersetzung als Oxyde oder Oxydhydrate erhalten werden.

Zweifellos enthält wohl die wässrige Lösung in dem letzten Falle nicht die Haloidverbindung, sondern entweder eine Mischung der durch die Zersetzung entstandenen Haloidwasserstoffsäure und des Oxydhydrats, wie die Lösung des Phosphorchlorids, oder ein

Salz der beiden Zersetzungsprodukte, wie die Lösung des Aluminiumchlorids.

Dagegen möchte es zweifelhaft sein, ob eine solche Zersetzung stattfindet, wenn Haloidverbindungen, die keine krystallisirte Wasserverbindungen bilden, in Wasser gelöst werden, d. h. ob eine wässrige Lösung von Chlorkalium, Chlorblei, Chlorquecksilber, Chlorthallium u. s. w. die Haloidverbindung unzersetzt oder als chlorwasserstoffsaures Salz enthält.

Bezüglich der wasserhaltigen Verbindungen verhält es sich ähnlich; während krystallisirtes wasserhaltiges Aluminiumchlorid, Eisenchlorid, Magnesiumchlorid u. s. w. wohl als chlorwasserstoffsaure Salze zu betrachten sind, möchte es doch zweifelhaft sein, ob das wasserhaltige Chlornatrium, welches sehr leicht zu Anhydrid zersetzt wird, als chlorwasserstoffsaures Salz in der Lösung zugegen ist. Ebenso möchten wohl die wasserhaltigen Nitrate des Kupfers und des Strontiums in verschiedener Form in der Lösung vorhanden sein.

Das verschiedene Verhalten der Körper gegen Wasser muss auf die Lösungswärme derselben einen bedeutenden Einfluss üben, und muss demnach nothwendig die ungleiche Affinität der Verbindungen zum Wasser genau ins Auge gefasst werden, wenn man allgemeine Sätze bezüglich der Lösungswärme derselben aufsuchen will.

---

1. Die Lösungswärme der wasserfreien Salze.

Eine nähere Betrachtung der vorliegenden Daten führt bezüglich der Lösungswärme der wasserfreien Verbindungen zu folgenden Sätzen:

a. Diejenigen wasserfreien Chlor-, Brom-, Jodverbindungen und Salze, die sich in Wasser mit Wärmeentwicklung lösen, bilden krystallisirte Verbindungen mit Wasser (oder werden vollständig zersetzt).

b. Diejenigen Chlor-, Brom- Jodverbindungen, und Salze, welche keine krystallisirte Verbindungen mit Wasser bilden, (auch nicht vollständig zersetzt werden), lösen sich mit Wärmeabsorption im Wasser.

Die Formulirung der beiden Sätze ist nicht ganz dieselbe; denn im ersten Satze folgt aus der Wärmeentwicklung beim Auflösen der Verbindung im Wasser die Affinität derselben zum Wasser, während in dem letzten Satze die Wärmeabsorption durch den Mangel an Affinität zum Wasser bedingt ist. Wäre der erste Satz in der Art aufgestellt: Haloidverbindungen und Salze, die mit Wasser Verbindungen bilden können, lösen sich mit Wärmeentwicklung, dann würde er ein genaues Gegenbild des zweiten Satzes sein, aber zugleich nicht ganz mit der Erfahrung übereinstimmen; denn Chlornatrium und Bromnatrium, Strontiumnitrat und Natriumdithionat verbinden sich mit Wasser, lösen sich aber mit Wärmeabsorption in Wasser. Ich habe deshalb die oben benutzte Formulirung gewählt, durch welche die positive Lösungswärme als ein Kennzeichen einer Affinität zum Wasser, welche Verbindungen mit dem fraglichen Körper hervorbringen kann, aufgefasst wird.

Die erste Gruppe umfasst demnach die wasserfreien Haloidverbindungen mit positiver Lösungswärme; hierher gehören die Verbindungen von Li, Ba, Sr, Ca, Mg, Al, Zn, Mn, Fe, Co, Ni, Cu und Sn, welche alle mit Wasser krystallisirte Verbindungen bilden. Beim Kadmium ist die Lösungswärme der Chlor- und der Bromverbindung positiv, und beide Körper bilden auch, in Uebereinstimmung mit dem ersten Satze, mit Wasser krystallisirte Verbindungen. Das Jodkadmium gehört aber in die zweite Gruppe der Haloidverbindungen; denn es verbindet sich nicht mit Wasser, und seine Lösungswärme ist deshalb auch negativ. Das Gold verhält sich ähnlich; die Lösungswärme des wasserfreien Goldchlorids, $AuCl_3$, ist positiv, und das Chlorid bildet mit Wasser die Verbindung $AuCl_3 . 2H_2O$; die Lösungswärme des Goldbromids, $AuBr_3$, ist dagegen negativ, und das Bromid bildet keine Wasserverbindung; es gehört demnach in die zweite Gruppe. Beim Natrium ist die Lösungswärme überhaupt nur gering; sie ist positiv für wasserfreies Jodnatrium, welches bekanntlich leicht mit Wasser krystallisirt; dagegen ist die Lösungswärme für Brom- und Chlornatrium schwach negativ, beziehungsweise — 190 und — 1180^c; diese beiden Haloidverbindungen gehören demnach nicht in die erste Gruppe, und da sie krystallirte Wasserverbindungen bilden, gehören sie auch nicht in

die zweite Gruppe; sie stehen isolirt, besitzen aber auch eine sehr schwache Affinität zum Wasser.

Die positive Lösungswärme ist demnach das Kennzeichen einer kräftigen Reaction zwischen der Haloidverbindung und dem Wasser, wodurch denn in der Regel erst eine bestimmte Wasserverbindung entsteht, die als Salz der entsprechenden Wasserstoffsäure zu betrachten ist. Bisweilen geht aber die Reaction weiter; nämlich dann, wenn die durch die Zersetzung entstehenden Körper keine Affinität zu einander besitzen; in diesem Falle kann eine völlige Zersetzung eintreten, und es entsteht kein Hydrat des Haloidsalzes, sondern ein Oxydhydrat des elektropositiven Bestandtheils und freie Wasserstoffsäure, z. B. bei den Haloidverbindungen des Phosphors, Arsens, Silicium u. s. w.

Die zweite Gruppe umfasst diejenigen wasserfreien Haloidverbindungen, welche keine Verbindung mit Wasser bilden (auch nicht vollständig zersetzt werden) und deshalb sich mit Wärmeabsorption im Wasser lösen. Zu dieser Gruppe gehören die Chlor-, Brom- und Jodverbindungen des Kaliums, des Bleis, des Thalliums, des Quecksilbers und des Silbers, das Kadmiumjodid und das Goldbromid ($AuBr_3$); ferner die Kaliumhaloid-Verbindungen von Platin, Palladium und Quecksilber. Einige dieser Verbindungen, wie diejenigen des Silbers, sind so schwer löslich im Wasser, dass eine directe Messung ihrer Lösungswärme nicht möglich ist; bei allen ist aber die Lösungswärme negativ und meistens sehr stark negativ. Sie beträgt z. B. für Tl_2Cl_2 — 20200^c, für die Kaliumhaloidverbindungen des Platins, Palladiums und Quecksilbers — 10000 bis — 15000^c. Für die Natriumverbindungen im wasserfreien Zustande ist die Lösungswärme der Regel gemäss positiv.

Die Amphidsalze bieten ähnliche Erscheinungen wie die Haloidsalze.

Die Kaliumsalze sind grösstentheils wasserfrei; so bilden Chlor- und Bromsäure, Dithion-, Trithion- und Tetrathionsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Dichromsäure, Ueberjodsäure und Ueberchlorsäure mit Kali wasserfreie Salze, während sie mit den meisten anderen Basen wasserhaltige Verbindungen eingehen. Die Kaliumsalze gehören demnach in die zweite Gruppe von Verbindungen und besitzen auch eine stark negative Lösungswärme,

nur das Carbonat löst sich mit Wärmeentwicklung, verbindet sich aber auch mit Wasser und gehört also in die erste Gruppe.

Die Natriumsalze zeigen eine grössere Affinität für Wasser, als die Kaliumsalze, und es giebt deshalb mehrere wasserfreie Natriumsalze, die sich mit Wärmeentwicklung im Wasser lösen; z. B. das kohlensaure, schwefelsaure, phosphorsaure, pyrophosphorsaure und borsaure Salz, welche also alle in die erste Gruppe gehören.

Die wasserfreien Salze der Magnesiumgruppe haben alle eine positive Lösungswärme und verbinden sich leicht mit Wasser, gehören also in die erste Gruppe, während viele Salze des Bleis, Thalliums und Silbers keine Hydrate bilden und sich deshalb mit Wärmeabsorption lösen.

---

2. Lösungswärme wasserhaltiger Salze.

Die wasserhaltigen Amphid- und Haloidsalze lösen sich meistens mit Wärmeabsorption; doch giebt es viele, deren Lösung unter Wärmeentwicklung stattfindet. Letztere sind wahrscheinlich solche, die nicht mit Wasser gesättigt sind, und deren wasserreichere Verbindungen noch unbekannt sind. Positive Lösungswärme besitzen z. B. $Li_2SO_4 . H_2O$ und $Be_2(SO_4)_3 . 12\,H_2O$, sowie die Sulfatedes Yttriums, Didyms und Ceriums. Für $MnSO_4 . 5\,H_2O$ ist die Lösungswärme schwach positiv; bekanntlich existirt aber eine wasserreichere Verbindung $MnSO_4 . 7\,H_2O$.

Von den wasserhaltigen Haloidverbindungen besitzen die folgenden eine positive Lösungswärme, nämlich

$$MgCl_2 . 6\,H_2O,\quad MnCl_2 . 4\,H_2O,\quad FeCl_2 . 4\,H_2O,$$
$$CdCl_2 . 2\,H_2O \text{ und } CuCl_2 . 2\,H_2O;$$

am kleinsten ist dieselbe für das Kadmiumchlorid, nämlich 760^c, am grössten für Kupferchlorid, nämlich 4210^c. Wir fanden oben, dass die wasserfreien Verbindungen mit einer positiven Lösungswärme sich mit Wasser verbinden können; wäre dieser Satz auch für wasserhaltige Verbindungen giltig, so müssten die genannten fünf wasserhaltigen Haloidverbindungen eine grössere Anzahl

Wassermolecüle binden können. Eine Stütze für diese Annahme findet man darin, dass alle fünf Metalle der Magnesiumgruppe angehören, und da der normale Wassergehalt der Chlorverbindungen der Magnesiummetalle, so wie auch der Chloroplatinate derselben, sechs Molecüle Wasser beträgt, so scheint es sehr wahrscheinlich, dass auch Mangan, Eisen, Kadmium und Kupfer unter günstigen Umständen Chlorverbindungen mit sechs Mol. Wasser bilden können, und für solche Verbindungen würde sich dann eine negative Lösungswärme herausstellen. Eine ähnliche Erscheinung beobachtet man bei den Sulfaten derselben Metalle; denn während der normale Wassergehalt sieben Molecüle beträgt, findet man auch Salze mit sechs, fünf und vier Mol. Wasser. Die positive Lösungswärme des $MgCl_2 . 6H_2O$ lässt sich wahrscheinlich in ähnlicher Art durch die Annahme erklären, dass das Chlormagnesium nicht sein Maximum an Wassergehalt enthält. Erstens findet man in der Reihe der Chlormetalle der Magnesiumgruppe Verbindungen mit acht Mol. Wasser ($CoCl_2 . 8H_2O$); ferner existiren zwei Reihen von Chloroplatinaten der Magnesiummetalle, die eine mit sechs, die andere mit zwölf Mol. Wasser, und in der letzten Reihe finden wir gerade das Magnesium- und das Mangansalz: $MgPtCl_6 . 12H_2O$ und $MnPtCl_6 . 12H_2O$, während diese beiden Metalle gewöhnlich Chloroplatinate mit sechs Mol. Wasser geben. Demnach wird es sehr wahrscheinlich, dass auch das Magnesiumchlorid eine grössere Wassermenge als sechs Molecüle zu binden vermag. Unter der Voraussetzung, dass diese Annahme zulässig ist, würde für die wasserhaltigen Haloidverbindungen der folgende Satz gelten: Die Lösungswärme der wasserhaltigen Haloidverbindungen ist dann negativ, wenn dieselben mit Wasser völlig gesättigt sind.

Fernere Untersuchungen werden zeigen, ob dieser Satz allgemein giltig ist. — Aus der Lösungswärme der wasserfreien und der wasserhaltigen Haloidverbindungen folgt nun die Wärmetönung der Hydratbildung.

---

3. Die Wärmetönung der Hydratbildung.

Die Differenz zwischen der Lösungswärme der wasserfreien und der wasserhaltigen Verbindungen ist die Wärmetönung der

Hydratbildung, d. h. die Wärmetönung bei der chemischen Verbindung des wasserfreien Körpers mit Wasser. Dieselbe hat einen doppelten Ursprung, einerseits die Affinität der wasserfreien Verbindung zum Wasser, andererseits die latente Wärme des Wassers, welche für jedes Molecül Wasser 1440^c beträgt. Die in der folgenden Tabelle enthaltenen Werthe beziehen sich alle auf die Hydratbildung bei etwa 18° C., enthalten demnach die Wärmetönung bei der Reaction des Wassers im flüssigen Zustande.

Hydratwärme für 6 Mol. H_2O.		Hydratwärme für 2 Mol. H_2O.	
$MgCl_2$	32970^c	$BaBr_2$	9110^c
$SrBr_2$	23330	$BaCl_2$	7000
$SrCl_2$	18640	$CuCl_2$	6870
$CaCl_2$	21750	$AuCl_3$	6140
$CoCl_2$	21190	$SnCl_2$	5720
$NiCl_2$	20330	NaJ	5230
$PtCl_6Na_2$	19170	$NaBr$	4520
$PtBr_6Na_2$	18540	$CdCl_2$	2250

Hydratwärme für 4 Mol. H_2O.

$MnCl_2$	14470^c
$FeCl_2$	15150
$CdBr_2$	7730

Hydratwärme.		Hydratwärme.	
$(Na_2HPO_4, 12H_2O)$	28470^c	$(MnSO_4, 5H_2O)$	13750^c
$(Na_4P_2O_7, 10H_2O)$	23520	$(CaN_2O_6, 4H_2O)$	11200
$(Na_2CO_3, 10H_2O)$	21800	$(SrN_2O_6, 4H_2O)$	7680
$(Na_2SO_4, 10H_2O)$	19220	$(CdSO_4, \frac{8}{3}H_2O)$	8080
$(MgSO_4, 7H_2O)$	24080	$(Na_2S_2O_6, 2H_2O)$	6280
$(ZnSO_4, 7H_2O)$	22690	$(K_2CO_3, \frac{1}{2}H_2O)$	6870
$(CuSO_4, 5H_2O)$	18550	(Li_2SO_4, H_2O)	2640

$(K_2Mg(SO_4)_2, 6H_2O)$	20620^c
$(K_2Zn(SO_4)_2, 6H_2O)$	19810
$(K_2Cu(SO_4)_2, 6H_2O)$	22970
$(K_2Mn(SO_4)_2, 4H_2O)$	12820

Wir haben diese Zahlen schon vorher, im Abschnitt über die Constitution der wasserhaltigen Salze, näher besprochen.

4. Regelmässigkeiten in der Lösungswärme der Salze.

Regelmässigkeiten in der Grösse der Lösungswärme der Salze giebt es anscheinend nicht, doch zeigt sich bei einer näheren Untersuchung, dass solche in der That bestehen, und zwar in den Differenzen zwischen der Lösungswärme verwandter Salze. So sind die Unterschiede zwischen der Lösungswärme gleicher Aequivalente der wasserfreien Nitrate und Sulfate von Kalium, Natrium, Thallium und Ammonium angenähert gleich gross, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht.

	$R = K$	$R = Na$	$R = Tl$	$R = NH_4$
R_2SO_4	— 6380^c	+ 460^c	— 8280^c	— 2370^c
$R_2N_2O_6$	— 17040	— 10060	— 19940	— 12640
Differenz	10660^c	10520^c	11660^c	10270^c

Die Haloidverbindungen zeigen ebenfalls grosse Regelmässigkeit in der Differenz der Lösungswärme analoger Verbindungen, wie die folgenden Beispiele zeigen.

Kalium und Natrium. Die Lösungswärme der Natriumverbindungen ist stets grösser, als diejenige der Kaliumverbindungen; so ergeben sich z. B. folgende Unterschiede:

$$Na_2Cl_2 - K_2Cl_2 = 6520 = 2.3260^c$$
$$Na_2Br_2 - K_2Br_2 = 9780 = 3.3260$$
$$Na_2J_2 - K_2J_2 = 12660 = 4.3165$$
$$Na_2PtCl_6 - K_2PtCl_6 = 22300 = 7.3186$$
$$Na_2PtBr_6 - K_2PtBr_6 = 22250 = 7.3179$$

Die Differenzen zwischen der Lösungswärme der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen des Natriums und derjenigen der Kaliumverbindungen verhalten sich demnach wie 2 : 3 : 4.

Blei und Silber. Aus den Band I Seite 448 mitgetheilten Daten folgt:

$$PbCl_2 - Ag_2Cl_2 = 24900 = 4.6225^c$$
$$PbBr_2 - Ag_2Br_2 = 30160 = 5.6032$$
$$PbJ_2 - Ag_2J_2 = 36400 = 6.6067.$$

Die Differenzen der Lösungswärme der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen des Bleies und derjenigen des Silbers verhalten sich somit wie 4:5:6, und die Constante ist etwa das Doppelte der für Natrium und Kalium gefundenen. Wenn man sich erinnert, dass nur die Lösungswärme des Chlorbleies und des Brombleies direkt gemessen ist, während die übrigen vier Werthe theoretisch abgeleitet sind (vergl. Band I, Seite 440 ff.), so darf wohl die sich hier herausstellende Analogie als eine Stütze für die Richtigkeit der Schlüsse dienen, welche mich zur Berechnung der Lösungswärme des Jodbleies und des Chlor-, Brom- und Jodsilbers leiteten.

Lithium und Natrium. Von den Haloidverbindungen des Lithiums habe ich nur das Chlorlithium untersucht; die Differenz zwischen der Lösungswärme desselben und derjenigen des Chlornatriums ist:

$$Li_2Cl_2 - Na_2Cl_2 = 19240 = 6.3207^c$$
$$Na_2Cl_2 - K_2Cl_2 = 6520 = 2.3260.$$

Die Differenz ist demnach das Dreifache derjenigen, welche zwischen Chlornatrium und Chlorkalium stattfindet.

Magnesium, Calcium, Strontium und Baryum. Die Differenz der Lösungswärme der wasserfreien Chlorverbindungen ist folgende:

$$MgCl_2 - CaCl_2 = 18510 = 6.3085^c$$
$$CaCl_2 - SrCl_2 = 6270 = 2.3135$$
$$SrCl_2 - BaCl_2 = 9070 = 3.3023.$$

Für wasserhaltige Verbindungen mit derselben Anzahl Wassermolecüle findet man:

$$CaCl_2.6H_2O - SrCl_2.6H_2O = 3160 = 1.3160^c$$
$$CaBr_2.6H_2O - SrBr_2.6H_2O = 6130 = 2.3065.$$

Kupfer, Baryum und Zinn zeigen folgende Differenzen:

$$CuCl_2 - BaCl_2 = 9010 = 3.3003^c$$
$$CuBr_2 - BaBr_2 = 3270 = 1.3270$$
$$CuCl_2.2H_2O - BaCl_2.2H_2O = 9140 = 3.3047$$
$$CuCl_2.2H_2O - SnCl_2.2H_2O = 9580 = 3.3193.$$

Zink und Kadmium. Die Lösungswärme der Haloidverbindungen des Zinks ist bedeutend grösser als diejenige der Kadmiumverbindungen. Die Differenzen sind die folgenden:

$$Zn\,Cl_2 - Cd\,Cl_2 = 12620^c = 4.3155^c$$
$$Zn\,Br_2 - Cd\,Br_2 = 14590$$
$$Zn\,J_2 - Cd\,J_2 = 12270 = 4.3068.$$

Aluminium, Eisen und Gold. Die Lösungswärme der Chloride, $R_2\,Cl_6$, ist 153690, 63360 und 8900^c; die Differenzen werden:

$$Al_2\,Cl_6 - Fe_2\,Cl_6 = 90330^c = 5.18066^c = 30.3011^c$$
$$Fe_2\,Cl_6 - Au_2\,Cl_6 = 54460 = 3.18153 = 18.3025$$

und verhalten sich also wie 5 : 3 oder betragen das Dreissig- und Achtzehnfache der Constante.

---

5. Abhängigkeit der Lösungswärme vom Atomgewichte der Bestandtheile der Verbindung.

Die Lösungswärme der wasserfreien Haloidverbindungen der alkalischen Erdmetalle sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	$Q = Cl$	$Q = Br$	$Q = J$
$Ba\,Q_2$	2070^c	4980^c	—
$Sr\,Q_2$	11140	16110	—
$Ca\,Q_2$	17410	24510	27690^c
$Mg\,Q_2$	35920	—	—

Die Tabelle zeigt eine regelmässige Aenderung der Lösungswärme und zwar in doppelter Weise, indem sie sich sowohl mit dem Atomgewichte des Metalls als mit demjenigen des Haloids, jedoch im entgegengesetzten Sinne, ändert. Die Lösungswärme der wasserfreien Haloidverbindungen der alkalischen Erdmetalle wird um so grösser, je grösser das Atomgewicht des Haloids und je kleiner das Atomgewicht des Metalls ist. Jodcalcium hat demnach eine höhere Lösungswärme, als Bromcalcium, und dieses eine höhere Lösungswärme als Chlorcalcium, während diejenige des Chlormagnesiums grösser als die des Chlorcalciums u. s. w. ist.

Ein ähnliches Verhalten beobachtet man in der Gruppe der Haloidverbindungen der Alkali-Metalle, deren Lösungswärme in der folgenden Tabelle enthalten ist:

	$Q = Cl$	$Q = Br$	$Q = J$
$Tl_2 Q_2$	— 20200^c	—	—
$K_2 Q_2$	— 8880	— 10160^c	— 10220^c
$Na_2 Q_2$	— 2360	— 380	+ 2440
$Li_2 Q_2$	+ 16880	—	—

Auch in dieser Gruppe ist die Lösungswärme um so höher je kleiner das Atomgewicht des Metalls; sie wächst von — 20200^c für Chlorthallium bis + 16880^c für Chlorlithium. Bei den Natriumverbindungen bemerkt man ferner, dass die Lösungswärme gleichzeitig mit dem Atomgewicht des Haloids wächst, und Natrium (wahrscheinlich auch Lithium) schliesst sich demnach in dieser Beziehung ganz den Metallen der alkalischen Erden an. Dagegen bemerkt man diese Aenderung beim Kalium nicht (wahrscheinlich auch nicht beim Thallium), und dieser Unterschied möchte wohl damit zusammenhängen, dass jene wasserhaltige Verbindungen bilden können, diese aber nicht. Bekanntlich stehen auch diese vier Metalle in ihrem chemischen Verhalten nicht so nahe an einander, wie die alkalischen Erdmetalle.

Auch andere Verbindungen, wie die den Formeln $R_2 Cl_6$ und $R Cl_4$ entsprechenden, zeigen, dass die Lösungswärme für äquivalente Mengen um so grösser ist, je kleiner das Atomgewicht des Metalls. Die folgende Tabelle enthält die hierher gehörenden Werthe.

	Lösungswärme	Atomgewicht des elektropositiven Bestandtheils		Lösungswärme	Atomgewicht des elektropositiven Bestandtheils
$Au_2 Cl_6$	8900^c	196	$Sn Cl_4$	29920^c	118
$Sb_2 Cl_6$	17600	122	$Ti Cl_4$	57870	50
$As_2 Cl_6$	35160	75	$Si Cl_4$	69260	28
$Fe_2 Cl_6$	63390	56			
$P_2 Cl_6$	130280	31			
$Al_2 Cl_6$	153690	27			

In der ersten Gruppe wächst die Lösungswärme von 8900^c bis 153690^c, während das Atomgewicht des elektropositiven Bestandtheils von 196 bis 27 abnimmt.

Oben fanden wir, dass die Lösungswärme der Haloidverbindungen der alkalischen Erdmetalle um so grösser ist, je höher das Atomgewicht des Haloids. Bei den Haloidverbindungen der schweren Metalle scheint das Umgekehrte der Fall zu sein, wie aus der folgenden Tabelle, welche die Lösungswärme der wasserfreien Haloidverbindungen schwerer Metalle enthält, hervorgeht.

	Q = Cl	Q = Br	Q = J
ZnQ_2	15630^c	15030^c	11310^c
CuQ_2	11080	8250	—
CdQ_2	3010	440	— 960
PbQ_2	— 6800	— 10040	—
AuQ_3	+ 4450	— 3760	—

Die Lösungswärme ist in dieser Gruppe kleiner für die Jodverbindung als für die Bromverbindung, kleiner für diese als für die Chlorverbindung; d. h. sie hat entweder einen geringeren positiven oder grösseren negativen Werth.

6. Rückblick.

Die allgemeinen Resultate der Untersuchung über die Lösungswärme der Haloid- und Amphidsalze der Metalle können in folgenden Sätzen zusammengefasst werden.

1) Diejenigen wasserfreien Chlor-, Brom-, Jodverbindungen und Salze, die sich in Wasser mit Wärmeentwicklung lösen, bilden krystallisirte Verbindungen mit Wasser (oder werden völlig zersetzt).

2) Diejenigen Chlor-, Brom-, Jodverbindungen und Salze, welche keine krystallisirte Verbindungen mit Wasser bilden (auch nicht von demselben völlig zer-

setzt werden), lösen sich mit Wärmeabsorption in Wasser.

3) Die Lösungswärme der wasserhaltigen Haloid- und Amphidsalze ist negativ, wenn sie mit Wasser völlig gesättigt sind.

4) Die Wärmetönung der Hydratbildung ist positiv.

5) Die Grösse der Lösungswärme ist vom Atomgewicht der Bestandtheile des Körpers abhängig, und zwar in folgender Art:

a. Für analoge Haloidverbindungen mit gleichem elektronegativen Bestandtheil ist die Lösungswärme um so grösser (positiv höher oder negativ niedriger), je kleiner das Atomgewicht des Metalls; und

b. Für analoge Verbindungen mit gleichem elektropositiven Bestandtheil ist die Lösungswärme theils grösser, je höher das Atomgewicht des elektronegativen Bestandtheils (giltig für Mg, Ca, Sr, Ba, Na), theils aber auch kleiner, je höher dasselbe ist (giltig für Zn, Cu, Cd, Au, Pb, Hg, Ag, Tl). Anscheinend gruppiren sich die Metalle in dieser Beziehung als leichte und schwere Metalle.

Obgleich die obigen Sätze sich auf meine Messung der Lösungswärme einer sehr grossen Anzahl von Verbindungen stützen, so ist es doch möglich, dass fernere Untersuchungen die aufgestellten Sätze modificiren können; jedenfalls wird man aber bis dahin in diesen Sätzen einen leichten Ueberblick über die anscheinend sehr regellosen Werthe für die Lösungswärme der Verbindungen gewinnen können.

Zweite Abtheilung.

Affinitätsphänomene der Metalle.

Einleitung.

Die vorangehenden Abschnitte dieses Werkes enthalten schon sehr viele Daten, welche bei der Berechnung der Bildungswärme der Metallverbindungen Anwendung finden. So umfasst der erste Band die ausgedehnte Untersuchung über die Neutralisation, der zweite Band die Bestimmung der Bildungswärme sehr vieler Säuren und die erste Abtheilung des dritten Bandes die Untersuchungen über die Hydratbildung und über die Lösungswärme der Salze und Haloidverbindungen. Also fehlt für die Berechnung der Wärmephänomene der Metalle wesentlich nur eine Bestimmung der Oxydationswärme derselben oder der Wärmetönung irgend eines Processes, in welchen das Metall als solches eingeht, d. h. in welchem das fragliche Metall entweder mit anderen Körpern sich verbindet oder aus einer Verbindung metallisch abgeschieden wird. Die zweite Abtheilung dieses Bandes soll diese Lücke ausfüllen.

Eine direkte Messung der Oxydationswärme ist für die meisten Metalle dann schwer ausführbar, wenn grössere Genauigkeit erreicht werden soll; deshalb sind die Bestimmungen meistens indirekte, doch werden stets möglichst einfache Processe gewählt, deren Natur genau festgestellt ist, und die ausser dem gesuchten Gliede nur solche mit möglichst genau bekannter Wärmetönung enthalten.

So wird die Oxydationswärme der Alkalimetalle aus der Wärmetönung bei der Zersetzung des Wassers durch dieselben abgeleitet, diejenige der meisten übrigen wasserzersetzenden Metalle aus der Wärmetönung beim Lösen derselben in verdünnten Säuren, während für andere Metalle die Wärmetönung bei der Reduction einer Verbindung derselben, wodurch das Metall als

solches ausgeschieden wird, als Grundlage für die Berechnung der Oxydationswärme dient. Für mehrere derselben wurden diese Fundamentalwerthe gleichzeitig auf verschiedenen Wegen bestimmt, um grössere Genauigkeit zu erzielen. Die untersuchten Metalle sind:

Lithium	Kobalt
Natrium	Nickel
Kalium	Kupfer
Aluminium	Zinn
Magnesium	Blei
Calcium	Thallium
Strontium	Quecksilber
Baryum	Silber
Mangan	Gold
Zink	Palladium
Kadmium	Platin.
Eisen	

Die vorliegende Arbeit umfasst nun meine Untersuchungen über die Bildungswärme der wichtigsten Verbindungen dieser Metalle. Sie zerfällt in drei Abschnitte:

1) Specialuntersuchungen über die einzelnen Metalle, nebst Tabellen mit den thermochemischen Daten derselben;
2) Tabellarische Zusammenstellung der systematisch geordneten Resultate der experimentellen Untersuchungen;
3) Theoretische Betrachtungen vom Standpunkte der Dynamik über die Affinität der Metalle.

Der erste Abschnitt umfasst also den experimentellen Theil der Arbeit; jedes Metall wird besonders besprochen und aus den gefundenen Fundamentalwerthen die Wärmetönungen einiger Reactionen beispielsweise berechnet. Da es aber für eine leichte Benutzung der thermochemischen Daten wichtig ist, die Wärmetönung einer grösseren Anzahl von Verbindungen an der Hand zu haben, ohne sie erst berechnen zu müssen, so habe ich jedem Metalle eine Tabelle zugefügt, welche die Reactionswärme für viele Processe enthält und die Bildungswärme vieler Verbindungen desselben Metalles giebt.

Am Schlusse dieses Abschnittes folgen meine Untersuchungen über die Bildungswärme der kohlensauren Salze und der Schwefelverbindungen der Metalle; ich habe vorgezogen diese Untersuchungen, welche nach einer gemeinschaftlichen Methode durchgeführt sind, auch des leichteren Ueberblickes halber, im Zusammenhange zu besprechen, anstatt sie stückweise bei der Behandlung der einzelnen Metalle vorzunehmen. Die numerischen Resultate sind aber stets in den für die einzelnen Metalle geltenden Tabellen aufgenommen. Der grösste Theil der hierher gehörenden experimentellen Untersuchungen sind schon vorher in dem Journal für praktische Chemie 2. Reihe Band 11, 12, 14, 16, 17, 19 und 21 publicirt worden.

Der zweite Abschnitt enthält fast nur Tabellen über Bildungs- und Reactionswärme der Metallverbindungen. Während aber jede der Tabellen des ersten Abschnittes nur die Wärmephänomene eines einzelnen Metalles giebt, sind diejenigen des zweiten Abschnittes so geordnet, dass jede Tabelle eine bestimmte Gruppe von Reactionen sämmtlicher Metalle umfasst, in folge dessen ein Blick auf die Zahlen der Tabelle den verschiedenen Charakter der Metalle erkennen lässt. Man wird hier besondere Tabellen über die Bildungswärme der Oxyde, Chloride, Bromide, Jodide, Salze u. s. w. finden, während die Tabellen des ersten Abschnitts sich auf Verbindungen einzelner Metalle beschränken. Durch diese Einrichtung der Tabellen kann man stets leicht die für besondere Zwecke nöthigen Zahlenwerthe mit dem geringsten Zeitverlust nachschlagen.

Im dritten Abschnitte werde ich schliesslich die verschiedenen Reactionen von einem allgemeinen Standpunkt aus untersuchen, und zwar werde ich die Abhängigkeit derselben von den im zweiten Bande Seite 468 ff. entwickelten dynamischen Grundprincipien nachweisen, wie ich es dort für die Reaction zwischen den Metalloiden durchgeführt habe.

A. Specialuntersuchungen über die Metalle.

I.

Lithium.

1) Calorimetrisches Verfahren. Die Alkalimetalle zersetzen das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur und bilden dann eine wässrige Lösung des Hydrats unter Entwicklung von Wasserstoff. Aus der diesen Process begleitenden Wärmetönung lässt sich demnach die Bildungswärme des Hydrats berechnen, denn die Wärmetönung R ist aus folgenden zwei Gliedern zusammengesetzt:

$$R = (M, O, H, Aq) - (H^2, O),$$

wenn M ein Atom des Metalls bezeichnet. Eine quantitative Bestimmung der Wärmetönung ist jedoch mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft, da diese Metalle ein geringeres specifisches Gewicht als das Wasser haben. Wollte man den Versuch in der Art anstellen, dass man die Metalle auf Wasser schwimmend dasselbe zersetzen liesse, so würde einmal ein bedeutender Verlust an Wärme entstehen, und dann besonders beim Kalium und Natrium eine Entzündung des Wasserstoffs stattfinden können.

Demnach mussten die Metalle unter die Oberfläche des Wassers gebracht werden, aber auch dieses war wegen der stürmischen Gasentwicklung mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft. Am leichtesten konnte dies noch mit dem Lithium geschehen. Dicker Lithiumdraht mit reiner Oberfläche wurde unter Steinöl in einem

aus Drahtnetz gebildeten Cylinder eingelegt, und dieser geschlossen in Wasser getaucht. Das Drahtnetz legt sich auf den Boden des mit Wasser gefüllten Gefässes, das Wasser dringt durch die Poren des Netzes zum Lithium hinein, und die Zersetzung des Wassers verläuft ruhig, wobei der Wasserstoff die Poren des Drahtnetzes durchdringt und durchs Wasser emporsteigt.

Beim Natrium ist die Reaction weit energischer als beim Lithium, und ein etwas abgeändertes Verfahren musste benutzt werden, weil sonst leicht etwas von dem durch die grosse Hitze geschmolzenen Metall durch die Poren des Metallnetzes hinausdringen und zur Oberfläche des Wassers hinaufsteigen würde. Die Hitze ist so gross, dass das Natrium ganz glühend wird, was man leicht beobachtet, wenn man ein im Drahtcylinder eingelegtes Stück Natrium in ein mit Wasser gefülltes Glasgefäss hineinsteckt. Der Versuch muss aber auch mit einiger Vorsicht ausgeführt werden, weil oft eine plötzliche und das Glasgefäss zerschmetternde Explosion stattfinden kann.

Sicherer arbeitet man in folgender Weise. Eine Platinschale von fünf Centimetern Durchmesser wird mit einem Deckel von dichtem Drahtnetz versehen, dessen etwa ein Centimeter breiter Rand die Platinschale hinlänglich fest umschliesst. Im Deckel wird ein steifer Draht befestigt, durch welchen man den Apparat ins Wasser hinunterdrücken kann. Die Platinschale wird halb mit Steinöl gefüllt, und darin befinden sich die Natriumstücke, welche man für den Versuch verwenden will. Wird nun dieser Apparat etwas schnell in das Wasser des Calorimeters eingetaucht, so dringt das Wasser allmählich in die Platinschale hinein und kommt unter dem Steinöl mit dem Natrium in Berührung; da dieses aber wegen seines geringen specifischen Gewichts und der stattfindenden Gasentwicklung nur wenig ins Wasser hineintaucht, so ist die Reaction gedämpft und hinlänglich regelmässig, um eine genaue Messung der Wärmeentwicklung zu gestatten.

Beim Kalium sind indessen selbst diese Mittel unzureichend, um die höchst energische Wirkung genügend zu dämpfen. Ich verfuhr deshalb in folgender Weise. Reines Kalium wurde unter Steinöl geschmolzen und in ein dünnwandiges Glasrohr von etwa drei Millimeter Oeffnung aufgesogen. Nachdem das Kalium in der Glasröhre erkaltet war, wurde diese in Stücke

von etwa 15 Millimeter Länge unter Steinöl zerschnitten. Diese kleinen, an beiden Enden offenen, mit Kalium gefüllten Glasröhren wurden dann in das Steinöl der oben beschriebenen Platinschale gelegt, der Deckel aus Drahtnetz aufgesetzt und das Ganze in Wasser getaucht. Das Wasser, welches jetzt in die Platinschale eindringt, kommt mit dem Kalium der Glasröhren in Berührung, und die Zersetzung des Wassers beginnt. Durch die Hitze der Zersetzung und die gleichzeitige Abkühlung durch das umgebende Wasser zerspringen allmählich die kleinen Glasröhren der ganzen Länge nach, indem sich das Kalium löst, und nach beendetem Versuch sind die Glasröhrchen zu einem groben Pulver verwandelt.

Die Quantität des im Versuche gelösten Metalls wurde bei allen drei Metallen so bestimmt, dass die ganze durch die Lösung des Metalls in Wasser erhaltene Flüssigkeit mit einer titrirten Säure neutralisirt wurde, wodurch man der unsicheren Gewichtsbestimmung der Metalle selbst enthoben war.

2) Zersetzung von Wasser durch Lithium. In den Versuchen mit dem Lithium enthielt das Calorimeter 225 Grm. Wasser; sein Gewicht war 146 Grm. Platin und entspricht mit den Utensilien 5 Grm. Wasser; der ganze Wasserwerth des Calorimeters ist demnach 230 Grm. In der folgenden Tabelle bezeichnet:

T die Temperatur der Luft;
t_a und t_b die Temperatur des Calorimeters vor und nach der Reaction;
s das Gewicht der Säure in Grammen, welche zur Neutralisation der entstandenen Lösung von Lithiumhydrat nöthig war.

Die zur Neutralisation benutzte Chlorwasserstoffsäure hatte die Stärke $HClAq = 3640$ Grm., welches Gewicht demnach einem Molecül Lithiumhydrat entspricht. Aus der Temperaturerhöhung des Wassers, $t_b - t_a$, berechnet sich alsdann die der Bildung von einem Molecül Lithiumhydrat entsprechende Wärmetönung durch die Formel

$$R = 230\,(t_b - t_a)\,.\,\frac{3640}{s}$$

Die Versuchsdaten sind in der folgenden Tabelle enthalten:

$(Li : H^2O, Aq)$

No.	T	t_a	t_b	s	R'
2071	18,5°	18,005°	19,265°	21,62gr	48790c
2072	18,5	18,065	19,365	22,09	49270
2073	18,5	18,160	19,170	17,31	48850

Das Mittel aus diesen drei Versuchen ist 48970c. Diese Zahl erfordert aber eine kleine Berichtigung, denn der sich in der Reaction entwickelnde Wasserstoff ist mit Wasserdampf gesättigt, und die Verdampfung dieser Wassermenge hat eine geringe Wärmemenge gebunden. Da die Spannung der Wasserdämpfe bei 19° 16,35 Mm. beträgt, so wird durch jedes entwickelte Atom (Gramm) Wasserstoff $\frac{16,35}{760} . 9$ Grm. = 0,193 Grm. Wasser als Dampf fortgeführt, und zur Verdampfung dieser Wassermenge ist demnach erforderlich

$$593^c \times 0,193 = 114^c.$$

Wird dieser Werth zu 48970c addirt, so folgt

$$R = (Li, O, H, Aq) - (H^2, O) = 49084^c.$$

3) Berechnung der Bildungswärme der Lithiumverbindungen. Da die Bildungswärme des Wassers 68360c ausmacht, so wird nach der eben angeführten Formel die Wärmetönung bei der Bildung einer Lösung von Lithionhydrat aus Metall, Sauerstoff und Wasserstoff

$$(Li, O, H, Aq) = 117440^c.$$

Um die Oxydationswärme des Lithiums mit derjenigen anderer Metalle vergleichen zu können, ist es zweckmässig, die Wärmetönung bei der Bildung von Lithiumoxyd in wässriger Lösung zu berechnen; sie folgt aus der Formel

$$2(Li, O, H, Aq) = (Li^2, O, Aq) + (H^2, O),$$

und wird also

$$(Li^2, O, Aq) = 166520^c,$$

d. h. die Wärmemenge, welche der Bildung des Anhydrids, Li_2O, und dessen Auflösen in Wasser entspricht, ist 166520c.

Die Neutralisationswärme des Lithions ist nach meinen Untersuchungen (Band I, Seite 312 ff.) bekannt, und können somit Wärmetönungen für andere Reactionen berechnet werden, z. B.

$$(Li, O, H, Aq) + (Cl, H, Aq) + (Li\,O\,H\,Aq, Cl\,H\,Aq) = (Li, Cl, Aq) + (H^2, O)$$
$$117440 + 39320 + 13850 = x + 68360$$

woraus dann

$$(Li, Cl, Aq) = 102250^c$$

für die Bildungswärme von einem Molecül Chlorlithium in wässriger Lösung sich ableitet. Ferner ist

$$(Li^2, O, Aq) + (Li^2\,O\,Aq, S\,O^3\,Aq) = (Li^2, O, S\,O^3\,Aq)$$
$$166520 + 31290 = x$$

und aus dieser Formel folgt

$$(Li^2, O, S\,O^3\,Aq) = 197810^c$$

als Bildungswärme von einem Molecül Lithiumsulfat in wässriger Lösung, wenn die Bestandtheile Lithium, Sauerstoff und verdünnte Schwefelsäure sind.

Da nun

$$(S\,O^2, O, Aq) + (Li^2, O, S\,O^3\,Aq) = (Li^2, O^2, S\,O^2, Aq)$$

ist, und da der ersten Reaction eine Wärmetönung von 71330c entspricht (Band II, Seite 403), so wird

$$(Li^2, O^2, S\,O^2, Aq) = 269140^c.$$

In ähnlicher Weise findet man

$$(Li^2, O, N^2\,O^5\,Aq) = 194010^c$$
$$(Li^2, O^2, 2\,N\,O^2, Aq) = 227840.$$

Um die Bildungswärme für die Lithiumverbindungen im festen (ungelösten) Zustande zu berechnen, muss die Lösungswärme derselben benutzt werden. Für die drei besprochenen Verbindungen habe ich die folgenden Werthe gefunden (vergl. Seite 199)

$$(Li\,Cl, Aq) = 8440^c$$
$$2\,(Li\,N\,O^3, Aq) = 2 \cdot 300$$
$$(Li^2\,S\,O^4, Aq) = 6050,$$

und werden dann diese Werthe von der oben gefundenen Bildungswärme der entsprechenden Verbindungen in wässriger Lösung subtrahirt, so folgt die Bildungswärme der wasserfreien, ungelösten Verbindungen, also

$$(Li, Cl) = 93810^c$$
$$(Li, O, NO^3) = 113620$$
$$(Li^2, O^2, SO^2) = 263090.$$

Die Wärmetönung für die Bildung des Nitrats und des Sulfats aus den Elementen folgt aus diesen Zahlen einfach durch Addition von (N, O^2) oder (S, O^2), d. h. respective -2005 und $+71080^c$. Man findet dann

$$(Li, N, O^3) = 111615^c$$
$$(Li^2, S, O^4) = 334170.$$

Diese Beispiele werden genügen, um zu zeigen, wie die in der folgenden Tabelle enthaltenen Werthe gefunden werden. Dieselben beziehen sich alle auf die gewöhnliche Temperatur von 18—20° C. und, wenn wässrige Lösungen aufeinander reagiren, für etwa 200 Molecüle auf ein Atom Lithium.

4) Thermochemische Daten des Lithiums.

Reaction	Wärmetönung	Product	Lösungswärme der Producte
(Li, Cl)	93810^c	$LiCl$	8440^c
(Li, N, O^3)	111615	$LiNO_3$	300
(Li, O, NO^2)	113620		
(Li^2, S, O^4)	334170	Li_2SO_4	6050
(Li^2, O^2, SO^2)	263090		
(Li^2SO^4, H^2O)	2640	$Li_2SO_4.H_2O$	3410
(Li, Cl, Aq)	102250	$LiCl\,Aq$	
(Li, Br, Aq)	91310	$LiBr\,Aq$	
(Li, J, Aq)	76100	$LiJ\,Aq$	
(Li^2, O, Aq)	166520	$Li_2O\,Aq$	
(Li^2, S, Aq)	115260	$Li_2S\,Aq$	
(Li, O, H, Aq)	117440	$LiOH\,Aq$	
(Li, S, H, Aq)	66120	$LiSH\,Aq$	

Reaction	Wärmetönung	Product	Lösungswärme der Producte
$(Li^2, O, SO^3 Aq)$	197810	$Li_2 SO_4 Aq$	
$Li^2, O, N^2O^5 Aq)$	194010	$2 Li NO_3 Aq$	
$(2 Li OH Aq, H^2 SO^4 Aq)$	31290	Neutralisation	
$(2 Li OH Aq, H^2 Cl^2 Aq)$	27700		

II.

Natrium.

1) Zersetzung von Wasser durch Natrium. Die Einzelnheiten des angewandten Verfahrens zur Bestimmung der Wärmeentwicklung bei der Zersetzung des Wassers durch Natrium habe ich schon Seite 222 besprochen. Wie dort wurde auch hier das Gewicht des Natriums durch Sättigung der entstandenen Natronlösung mit einer Lösung von Chlorwasserstoff ermittelt, die auf 3640 Grm. ein Molecül HCl enthielt; das zur Sättigung nöthige Gewicht ist in der Tabelle mit s bezeichnet. Die Wassermenge des Calorimeters, 1000 und 1050 Grm., ist mit a bezeichnet; der Wasserwerth des Gefässes war 21 Grm., und die beobachtete Wärmeentwicklung wird dann

$$R = (a + 21)(t_b - t_a)\frac{3640}{s}.$$

Aus den in der Tabelle mit s angegebenen Werthen folgt, dass in den fünf Versuchen etwas mehr als 4 Grm. Natrium benutzt worden ist.

$(Na : H^2O, Aq)$

No.	a	T	t_a	t_b	s	R
2074	1000gr	18,0°	17,665°	19,000°	114,07gr	43494c
2075	1000	18,0	17,655	19,545	162,00	43358
2076	1000	18,0	18,000	19,980	171,25	42971
2077	1050	18,0	17,435	18,460	92,00	43442
2078	1050	18,0	17,345	18,840	134,11	43420

Das Mittel dieser fünf Versuche ist 43337^c; wird hierzu, eben so wie in den Versuchen mit dem Lithium, als Ergänzung für diejenige Wärmemenge, welche durch den sich entwickelnden feuchten Wasserstoff in Wasserdampf fortgeführt wird, 114^c addirt, so folgt

$$(Na, O, H, Aq) - (H^2, O) = 43450^c$$

als diejenige Wärmemenge, welche der Zersetzung von einem Mol. Wasser durch ein Atom Natrium entspricht, wenn das gebildete Natronhydrat als wässrige Lösung resultirt. Hieraus folgt dann

$$(Na, O, H, Aq) = 111810^c$$

d. h. die Wärmemenge bei der Bildung eines Molecüls Natronhydrat in wässriger Lösung aus Metall, Sauerstoff und Wasserstoff; ferner in ähnlicher Weise wie Seite 225 angegeben

$$(Na^2, O, Aq) = 155260^c$$

für die Bildung von einer zwei Atome Natrium enthaltenden Natronlösung aus Natrium, Sauerstoff und Wasser.

2) Lösungswärme des Natronhydrats. Durch Alkohol gereinigtes Natronhydrat wurde im zugedecktem Silbertiegel der Glühhitze so lange ausgesetzt, bis das Gewicht sich als constant erwies; alsdann wurde es in eine silberne Schale ausgegossen und in trockner, kohlensäurefreier Luft hingestellt. Von demselben wurde für jeden Versuch 10 bis 12 Grm. (das Gewicht ist in der Tabelle mit a bezeichnet) in 900 Grm. Wasser des Calorimeters gelöst und die Temperaturerhöhung gemessen. Nach der Beendigung der Versuche wurden die entstandenen Flüssigkeiten zur Feststellung der Zusammensetzung des benutzten Natronhydrats, mit Chlorwasserstoffsäure (3127 Grm. gleich 1 Mol. HCl) titrirt. Bezeichnet α das zur Prüfung genommene Gewicht der Natronlösung, β das zur Neutralisation nöthige Gewicht der Chlorwasserstoffsäure, so wird das Moleculargewicht des Natronhydrats

$$m' = 3127 \cdot \frac{\alpha}{\beta} \cdot \frac{a}{a + 900};$$

die berechneten Werthe sind in der Tabelle enthalten.

Da nun der Wasserwerth des Calorimeters 8 Grm. beträgt, so ist die Lösungswärme auf ein Mol. Natronhydrat berechnet

$$R = (t_b - t_a)\frac{m}{a}.908,$$

wenn m den Mittelwerth der Grössen m' bezeichnet.

(Na O H, Aq)

No.	a	t_a	t_b	α	β	m'	R
2079	10,35gr	17,345°	20,170°	45,02gr	39,47gr	40,55gr	10047c
2080	10,38	17,200	20,000	44,41	39,07	40,53	9930
2081	12,38	17,288	20,600	38,03	39,84	40,50	9848
2082	11,61	17,482	20,610	39,91	39,16	40,59	9918

Aus der Spalte m' geht hervor, dass 40,54 Grm. des benutzten Natronhydrats einem Molecül entsprechen; das Molecular-gewicht für Na O H ist aber 40,05, und folglich enthielt der benutzte Körper wahrscheinlich ein Procent Wasser, denn von Natriumcarbonat war nur eine Spur zugegen. Sehr wahrscheinlich lässt sich die letzte Spur von Wasser durch Erwärmung nicht abtrennen. Die gefundene Lösungswärme des Natronhydrats

$$(Na\,O\,H, Aq) = 9940^c$$

ist demnach wahrscheinlich um ein Geringes niedriger als der wahre Werth; die Wassermenge beträgt etwa 200 Molecüle, und der Werth gilt für etwa 17,3° C. Berthelot fand für die Lösungswärme einen wenig geringeren Werth 9780c.

Für die Lösungswärme des Natriumoxyds, die ich selbst nicht untersucht habe, fand Beketoff (Ber. d. Deut. chem. G. XII, Seite 856)

$$(Na^2O, Aq) = 55500 \ldots\ldots\ldots \text{Beketoff}$$

und mit Hülfe dieser beiden Werthe findet man dann die Bildungswärme des Hydrats und des Anhydrids.

3) Berechnung der Bildungswärme der Natriumverbindungen. In der Seite 198 mitgetheilten Tabelle findet man die Lösungswärme vieler Natriumverbindungen, so wie

sie aus meinen Untersuchungen hervorgegangen sind. Ferner enthalten die Tabellen Band I, Seite 294 ff. die Neutralisationswärme sehr vieler Säuren auf Natronlösung bezogen. Aus diesen Werthen und der soeben mitgetheilten Bildungswärme für Natronhydrat in wässriger Lösung kann die Bildungswärme vieler Natriumverbindungen, sowohl für den krystallisirten als für den gelösten Zustand derselben abgeleitet werden. Die Methode ist überall dieselbe; einige Beispiele mögen deshalb genügen, denn im Artikel Lithium haben wir schon solche Berechnungen durchgeführt.

a. Die Bildungswärme des wasserfreien Sulfats folgt aus der folgenden Formel

$$(Na^2, O^2, SO^2) = \left\{ \begin{array}{l|r} (Na^2, O, Aq) & 155260^c \\ (SO^2, O, Aq) & 71330 \\ (Na^2O\,Aq, SO^3\,Aq) & 31380 \\ -(Na^2SO^4, Aq) & -\ 460 \end{array} \right\} = 257510^c$$

Die rechts vom Verticalstriche stehenden Zahlen geben die Wärmetönung der einzelnen Processe nach meinen mitgetheilten Untersuchungen.

b. Ebenso findet man für wasserhaltiges Jodnatrium:

$$(Na, J, 2\,H^2O) = \left\{ \begin{array}{l|r} (Na, O, H, Aq) & 111810^c \\ (H, J, Aq) & 13170 \\ (NaOHAq, HJAq) & 13680 \\ -(H^2, O) & -\ 68360 \\ -(NaJ.2H^2O, Aq) & +\ 4010 \end{array} \right\} = 74310^c$$

c. Für dithionigsaures Natron findet man:

$$(Na^2, S^2, O^3, 5\,H^2O) = \left\{ \begin{array}{l|r} (Na^2, O, Aq) & 155260^c \\ (S^2, O^2, Aq) & 69470 \\ (Na^2O\,Aq, S^2O^3\,Aq) & 28970 \\ -(Na^2S^2O^3.5H^2O, Aq) & 11370 \end{array} \right\} = 265070^c$$

während die Bildungswärme um 71080^c geringer wird, wenn die Bestandtheile, Na^2, O, S, SO^2 und $5\,H^2O$ sind, folglich ist

$$(Na^2, O, S, SO^2, 5\,H^2O) = 193990^c \text{ u. s. w.}$$

In dieser Weise sind nun die in der folgenden Tabelle enthaltenen Werthe berechnet.

4) Thermochemische Daten des Natriums.

Reaction	Wärmetönung	Product	Lösungswärme der Producte
(Na, O, H)	101870^c	Na O H	+ 9940^c
(Na^2, O)	99760	Na_2 O	+55500
(Na^2, O, H^2O)	135380	2 Na O H	(Beketoff)
(Na, O, H, Aq)	111810	Na O H Aq	
(Na^2, O, Aq)	155260	Na_2 O Aq	
(Na, S, H, Aq)	60490	Na S H Aq	
(Na^2, S, Aq)	104000	Na_2 S Aq	
(Na, Cl)	97690	Na Cl	— 1180
(Na, Br)	85770	Na Br	— 190
(Na, J)	69080	Na J	+ 1220
(Na, Br, 2 H^2O)	90290	Na Br . 2 H_2 O	— 4710
(Na, J, 2 H^2O)	74310	Na J . 2 H_2 O	— 4010
(Na, Cl, Aq)	96510	Na Cl Aq	
(Na, Br, Aq)	85580	Na Br Aq	
(Na, J, Aq)	70300	Na J Aq	
(Na, Cy, Aq)	57690	Na Cy Aq	
(Na, O, Cl, Aq)	83360	Na O Cl Aq	
(Na^2, O^2, S O^2)	257510	Na_2 S O_4	+ 460
(Na^2, O^2, S O^2, 10 H^2O)	276730	Na_2 S O_4 . 10 H_2 O	—18760
(Na^2, S, O^4)	328590	Na_2 S O_4	+ 460
(Na^2O, S O^3)	125590		
(2 Na O H, S O^3)	92330	Na_2 S O_4 . H_2 O	— 1900
(Na^2, O, S O^3 Aq)	186640	Na_2 S O_4 Aq	
(Na, H, O^2, S O^2)	196310	Na H S O_4	+ 1190
(Na^2 S O^4, H^2 S O^4)	13270	2 Na H S O_4	
(Na^2, O^2, 2 S O^2)	256650	Na_2 S_2 O_6	— 5370
(Na^2, O^2, 2 S O^2, 2 H^2O)	262930	Na_2 S_2 O_6 . 2 H_2 O	—11650
(Na^2 S O^4, S O^2)	— 860	Na_2 S_2 O_6	

Reaction	Wärmetönung	Product	Lösungswärme der Producte
$(Na^2, S^2, O^3, 5\,H^2O)$	265070c	$Na_2S_2O_3 . 5\,H_2O$	—11370c
$(Na^2, O, S, SO^2, 5H^2O)$	193990		
(Na, N, O^3)	111250	$NaNO_3$	— 5030
$(Na^2, O^2, 2\,NO^2)$	226510	$2\,NaNO_3$	
$(Na^2, O, N^2O^5\,Aq)$	182620	$2\,NaNO_3\,Aq$	
(Na^2, C, O^3)	272640		
(Na^2, O^2, CO)	243640	Na_2CO_3	+ 5640
(Na^2O, CO^2)	75920		
$(2\,Na^2OH, CO^2)$	43690	$Na_2CO_3 . H_2O$	+ 2250
$(Na^2, O, CO, 10\,H^2O)$	265440	$Na_2CO_3 . 10\,H_2O$	−16160
$(2\,NaOH, PO^4H^3$ kryst.)	50040	$Na_2HPO_4 . 2\,H_2O$	— 390
$(2\,NaOH\,Aq, SO^4H^2Aq)$	31380		
$(2\,NaOH\,Aq, 2\,NO^3H\,Aq)$	27360	Neutralisation.	
$(2\,NaOH\,Aq, 2\,HCl\,Aq)$	27490		

Die Neutralisationswärme sehr vieler Natronsalze ist im ersten Bande Seite 294—299 tabellarisch zusammengestellt; hier sind nur die drei wichtigsten wieder mit aufgeführt.

III.
Kalium.

1) Zersetzung von Wasser durch Kalium. Die Bestimmung der Wärmetönung bei der Zersetzung von Wasser durch Kalium wurde in der Seite 222 beschriebenen Art durchgeführt; das Calorimeter war dasselbe wie das in den Versuchen mit Natrium benutzte; die Wassermenge betrug in allen Versuchen 1050 Grm. und die Versuche sind demnach nach der Formel

$$R = (1050 + 21)(t_b - t_a)\frac{3640}{s}$$

zu berechnen, siehe Seite 228. Die Versuche sind die folgenden:

$(K : H_2O, Aq)$

No.	T	t_a	t_b	s	R
2083	18,2°	17,760°	18,633°	71,4gr	47620c
2084	18,2	17,845	18,685	68,7	47620
2085	18,1	17,850	18,300	36,3	48280
2086	18,1	17,330	17,780	36,2	48410
2087	18,0	17,620	18,345	58,7	48020

Wenn zum Mittelwerth 47990c der fünf Specialresultate 114c für die durch den Wasserdampf des Wasserstoffs fortgeführte Wärme addirt wird (siehe Seite 225), so folgt

$$(K, O, H, Aq) - (H^2, O) = 48100^c$$

als diejenige Wärmemenge, welche bei der Zersetzung des Wassers durch Kalium entwickelt wird, und aus diesem Werthe findet man in bekannter Weise die Wärmetönungen, welche der Bildung von Kalihydrat in wässriger Lösung entsprechen, oder

$$(K, O, H, Aq) = 116460^c$$
$$(K^2, O, Aq) \quad = 164560.$$

2) Lösungswärme des Kalihydrats. Die Untersuchung wurde wieder ganz wie die entsprechende über Natronhydrat durchgeführt (Seite 229) und die Buchstaben der folgenden Tabelle haben auch dieselbe Bedeutung wie dort.

$(K\,O\,H, Aq)$

No.	a	t_a	t_b	α	β	m'	R
2088	12,20gr	17,240°	20,402°	45,98gr	33,95gr	56.64gr	13308c
2089	10,36	17,278	19,960	52,12	32,78	56,58	13293
2090	11,80	17,302	20,350	44,95	32,24	56,42	13263

Wie vorher bezeichnet m' dasjenige Gewicht des abgewogenen Körpers (Kalihydrat), welches ein Molecül K O H enthält, durchschnittlich 56,55 Grm. Da nun das Moleculargewicht des Kalihydrats 56,15 beträgt, so ist der benutzte Körper fast reines

Kalihydrat; der Unterschied 0,4 Grm. oder 7 pro Mille besteht wesentlich aus Wasser und einer geringen Menge Kohlensäure. Das erhaltene Resultat

$$(KOH, Aq) = 13290^c$$

ist demnach möglicherweise um ein Geringes zu niedrig, um für ganz wasserfreies KOH gültig zu sein; jedoch fand Berthelot für diesen Werth nur 12460c.

Wenn die gefundene Lösungswärme des Kalihydrats mit der Bildungswärme desselben in wässriger Lösung verbunden wird, so folgt für die Bildungswärme des festen Kalihydrats

$$(K, O, H) = 103170^c$$
$$(K^2, O, H^2O) = 137980.$$

Die Berechnung der Bildungswärme anderer Kaliumverbindungen geschieht ganz in der gewöhnlichen Weise; ich werde mich nicht dabei aufhalten, sondern nur die Resultate, so wie sie aus meinen Untersuchungen hervorgehen, tabellarisch zusammenstellen.

3) Tabelle der thermochemischen Daten des Kaliums.

Reaction	Wärmetönung	Product	Lösungswärme der Producte
(K, O, H)	103170c	KOH	13290c
(K^2, O, H^2O)	137980	2KOH	
(K, O, H, Aq)	116460	KOH Aq	
(K^2, O, Aq)	164560	K_2O Aq	
(K, S, H, Aq)	65140	KSH Aq	
(K^2, S, Aq)	113300	KSH Aq + KOH Aq	
(K, Cl)	105610	KCl	— 4440
(K, Br)	95310	KBr	— 5080
(K, J)	80130	KJ	— 5110
(K, Cy)	65350	KCy	— 3010
(K, N, C)	32500		
(K, Cl, Aq)	101170	KCl Aq	
(K, Br, Aq)	90230	KBr Aq	

Reaction	Wärmetönung	Product	Lösungswärme der Producte
(K, J, Aq)	75020	K J Aq	
(K, Cy, Aq)	62340	K Cy Aq	
(K, Cl, O^3)	95860	K Cl O_3	— 10040
(K, Br, O^3)	84060	K Br O_3	— 9760
(K, J, O^3)	124490	K J O_3	— 6780
(K, O, Cl, Aq)	88010	K O Cl Aq	
(K^2, S, O^4)	344640	$K_2 S O_4$	— 6380
(K^2, O^2, SO^2)	273560		
(K^2, O, SO^3, Aq)	195850	$K_2 S O_4$ Aq	
(K, H, O^2, SO^2)	206020	K H $S O_4$	— 3800
(KSO^4, $H^2 SO^4$)	16640	2 K H $S O_4$	
(K^2, S^2, O^6)	415720	$K_2 S_2 O_6$	— 13010
(K^2, S^3, O^6)	405850	$K_2 S_3 O_6$	— 12460
(K^2, S^4, O^6)	397210	$K_2 S_4 O_6$	— 13150
($K^2 SO^4$, SO^2)	0	$K_2 S_2 O_6$	
(K, N, O^3)	119480	K N O_3	— 8520
(K^2, O^2, 2 N O^2)	242970	2 K N O_3	
(K^2, O, $N^2 O^5$ Aq)	192100	2 K N O_3 Aq	
(K^2, C, O^3)	281090		
(K^2, O^2, CO)	252090	$K_2 C O_3$	+ 6490
(K^2, O, CO^2)	184130		
($K^2 CO^3$, $\frac{3}{2} H^2 O$)	6870	$K_2 CO_3 . \frac{3}{2} H_2 O$	— 380
(K^2, C^2, O^4, $H^2 O$)	332170		
(K^2, O^3, 2 C O, $H^2 O$)	274170	$K_2 C_2 O_4 . H_2 O$	— 7410
(K^2, 2 CO^3, $H^2 O$)	138250		
($K^2 CO^3$, C O, $H^2 O$)	22080		
(2 K O H Aq, $SO^4 H^2$ Aq)	31290	Neutralisation	
(2 K O H Aq, 2 NO^3 H Aq)	27540	vgl. Band I,	
(2 K O H Aq, 2 H Cl Aq)	27500	Seite 418 ff.	

IV.
Aluminium.

1) Zersetzung von Chlorwasserstoffsäure durch Aluminium. Das Metall löst sich bekanntlich leicht in Chlorwasserstoffsäure mit Wasserstoffentwicklung. Soll die Reaction etwas schnell stattfinden, was für thermochemische Versuche wünschenswerth ist, so darf die Säure nicht sehr verdünnt sein. Das Aluminium wurde als Blech verwendet, und die Versuche wurden in folgender Weise durchgeführt.

In den beiden ersten Versuchen (No. 2091—92) wurde die Metallplatte vor der Reaction gewogen, alsdann in das Calorimeter, welches anstatt Wasser eine Lösung von Chlorwasserstoffsäure, $HCl + 50H_2O$, enthielt, gebracht und der Reaction unterworfen. Nachdem die Temperatur um einige Grade gestiegen war, wurde das Aluminiumblech wieder durch einen umgebogenen Platindraht herausgezogen, in wasserfreiem Alkohol und dann in Aether abgespült, getrocknet und gewogen. Da das Herausholen der Platte aus dem Calorimeter und Untertauchen in Alkohol nur eine Secunde in Anspruch nimmt, während die Reaction im Calorimeter einige Minuten dauert, so kann kein merklicher Fehler dadurch entstehen. Das Calorimeter war ein Platinkolben mit 1500 Grm. der Säure $HCl + 50H_2O$; da die Wärmecapacität derselben 0,932 ist, so entspricht das benutzte Gewicht Chlorwasserstoffsäure 1398 Grm. Wasser. Die übrigen Theile des Calorimeters haben einen Wasserwerth von 23 Grm., und das gefüllte Calorimeter hat also einen Wasserwerth von 1421 Grm. Das Gewicht des gelösten Aluminiums ist in der Tabelle mit a bezeichnet und die Wärmetönung, auf zwei Atome oder 54,8 Grm. Aluminium berechnet, wird demnach:

$$R = 1421\,(t_b - t_a)\frac{54{,}8}{a}.$$

In den beiden letzten Versuchen, No. 2093—94, hatte das Calorimeter eine andere Einrichtung; es fasste 2350 Grm. Wasser und in diesem befand sich eine ½ Liter grosse Platinhohlkugel,

die 60 Grm. Chlorwasserstoffsäure von der Concentration $HCl + 10 H_2O$ enthielt. Die specifische Wärme dieser Säure ist 0,749, und entspricht dieselbe demnach 44,94 Grm. Wasser; die Metalltheile des ganzen Calorimeters hatten einen Wasserwerth von 52 Grm., und betrug demnach der Wasserwerth des gefüllten Calorimeters 2447 Grm. Wasser. Das Aluminium wurde nach beobachteter Temperatur in die Säure der Hohlkugel gebracht, ihr Gewicht ist in der Tabelle mit a bezeichnet, und in diesen Versuchen wurde das ganze Gewicht des Metalles gelöst, während in den beiden ersten Versuchen das Gewicht des gelösten Metalls als Differenz zwischen dem Gewichte vor und nach den Versuchen der dort benutzten Platte resultirt. Für die zweite Gruppe ist die Formel der Berechnung demnach:

$$R = 2447\,(t_b - t_a)\,\frac{54{,}8}{a}.$$

Die einzelnen Beobachtungen sind in der folgenden Tabelle enthalten:

$(Al^2 : 6\,HCl\,Aq)$

No.	a	T	t_a	t_b	R	Mittel
2091	0,940gr	17,0°	16,600°	19,480°	238600	} 239900c
2092	0,970	17,5	16,120	19,125	241200	
2093	2,000	18,0	16,565	20,235	246060	} 246170
2094	1,952	18,5	16,200	19,785	246280	

In den Versuchen No. 2091—92 hatte die Säure die Concentration $HCl + 50 H_2O$; da nun eine solche Säure durch Verdünnung mit $150 H_2O$, wodurch sie die Zusammensetzung $HCl + 200 H_2O$ enthält, 180c entwickeln würde, und die zur Lösung der zwei Atome Aluminium nöthigen sechs Mol. Säure demnach 1080c, so muss diese letztere Grösse von 239900c abgezogen werden, um die Wärmetönung beim Auflösen von Aluminium in der verdünnten Säure, $HCl + 200 H_2O$, die wir mit $HCl\,Aq$ bezeichnen, zu geben; demnach wird

$$(Al^2, 6\,HCl\,Aq) = 238820^c.$$

In den Versuchen No. 2093—94 hatte die Säure die Concentration $HCl + 10H_2O$. Diese Säure giebt mit $190H_2O$ eine Wärmeentwicklung von 1140°. Von der Zahl 246170° muss demnach $6.1140 = 6840°$ abgezogen werden, und also wird

$$(Al^2, 6HClAq) = 239330°.$$

Die nach den beiden Methoden erreichten Werthe stimmen sehr gut überein. Das Mittel ist 239075°. Zu diesem Werthe ist nun, um die absolute Wärmeentwicklung zu finden, diejenige Wärmemenge hinzuzufügen, welche die drei Mol. Wasserstoff in dem gelösten Wasserdampf fortgeführt haben und die $3.228 = 684°$ beträgt, vergl. Seite 225. Als Endresultat erhalten wir dann

$$(Al^2, 6HClAq) = 239760°.$$

Die Reaction lässt sich nun, je nach den Reactionen, deren Wärmetönung man berechnen will, in folgender Weise zergliedern. Erstens ist

$$(Al^2, 6HClAq) = (Al^2, Cl^6, Aq) - 6(H, Cl, Aq)$$

und zweitens

$$(Al^2, 6HClAq) = (Al^2, O^3, 3H^2O) + (Al^2O^6H^6, 6HClAq) - 3(H^2O),$$

wenn die Zusammensetzung der auf nassem Wege aus der chlorwasserstoffsauren Lösung durch Alkali niedergeschlagenen Thonerde zu $Al_2O_3.3H_2O$ angenommen wird.

Für die Neutralisationswärme der Thonerde fanden wir

$$(Al^2O^6H^6, 6HClAq) = 55920° \text{ (Band I, Seite 419)}$$

und aus den beiden Formeln folgt dann:

$$(Al^2, Cl^6, Aq) = 475650°$$
$$(Al^2, O^3, 3H^2O) = 388920.$$

Die erste Zahl bezeichnet die Wärmeentwicklung, welche resultirt, wenn zwei Atome Aluminium durch Chlor und Wasser gelöst werden; die zweite Zahl ist dagegen die Wärmetönung bei der Bildung von Thonerdehydrat aus Metall, Sauerstoff und Wasser.

Wenn man den Werth (Al, O^3, H^3), d. h. die Wärmetönung bei der Bildung von Aluminiumhydrat aus einem Atom Metall, drei Atomen Sauerstoff und drei Atomen Wasserstoff berechnen will, hat man nur zur Zahl 388920° die Bildungswärme von

drei Mol. Wasser zu addiren und durch zwei zu dividiren, man erhält dann

$$(Al, O^3, H^3) = 297000^c.$$

Die Lösungswärme des wasserfreien, sublimirten Aluminiumchlorids ist nach den Versuchen No. 1828—30

$$(Al^2 Cl^6, Aq) = 153690^c.$$

Sie ist demnach sehr hoch und beträgt 574^c für jedes Gramm des Chlorids. Da nun

$$(Al^2, Cl^6) + (Al^2 Cl^6, Aq) = (Al^2, Cl^6, Aq),$$

so wird die Bildungswärme des Aluminiumchlorids im festen, krystallisirten Zustande

$$(Al^2, Cl^6) = 321960^c.$$

In ähnlicher Weise kann die Bildungswärme des Bromids und Jodids berechnet werden, wenn die Lösungswärme dieser beiden Körper bekannt ist. Ich habe sie nicht selbst gemessen, aber Berthelot fand (Comp. rend. Vol. 86, p. 787) für dieselbe beziehungsweise 170600 und 178000^c, und man findet dann nach meinen Daten

$$(Al^2, Br^6) = 239320^c$$
$$(Al^2, J^6) = 140660.$$

2) Tabelle der thermochemischen Daten des Aluminiums.

Reaction.	Wärmetönung	Erklärungen
(Al^2, Cl^6)	321960^c	Product: wasserfreie Haloidverbindungen.
(Al^2, Br^6)	239440	
(Al^2, J^6)	140780	
$(Al^2 Cl^6, Aq)$	153690	Lösungswärme
$(Al^2 Br^6, Aq)$	170600	nach Berthelot.
$(Al^2 J^6, Aq)$	178000	
$(Al^2, O^3, 3\,H^2 O)$	388920	Bildungswärme des Aluminiumhydrats.
(Al, O^3, H^3)	297000	
$(Al^2 O^6 H^6, 3\,S O^4 H^2 Aq)$	62970	Neutralisationswärme.
$(Al^2 O^6 H^6, 6\,H Cl\, Aq)$	55920	

V.
Magnesium.

1) Zersetzung von Chlorwasserstoffsäure durch Magnesium. Das Metall wurde als reiner Draht benutzt; die Reaction der Säuren ist aber so energisch, dass das Metall infolge der starken Gasentwicklung an die Oberfläche der Flüssigkeit kommen würde. Um dieses zu verhindern, wurde das abgewogene Quantum Metalldraht in ein Drahtnetz gelegt, wodurch das nöthige Gewicht hervorgebracht wird, um das Metall unter der Oberfläche der Säurelösung zu erhalten.

Die zum Auflösen von Magnesium benutzte Chlorwasserstoffsäure hatte die Concentration $HCl + 50\,H_2O$; die specifische Wärme derselben ist 0,932. In den Versuchen No. 2095—97 wurde ein geschlossenes Calorimeter, ein mit 1310 Grm. Säure angefüllter Platinkolben, benutzt. Die Säure entspricht $1310 \times 0{,}932 = 1221$ Grm. Wasser; der Wasserwerth des Calorimeters ist 14 Grm., und die ganze zu erwärmende Masse demnach gleich 1235 Grm. Wasser; diese Grösse ist in der folgenden Tabelle mit v bezeichnet. In den Versuchen No. 2098—2100 wurde ein offenes Calorimeter benutzt, welches ein Aequivalent oder 936,5 Grm. Säure enthielt und also einen Wasserwerth von $936{,}5 \times 0{,}932 = 873$ Grm. hatte; das Calorimeter entspricht 8 Grm. Wasser, und wird v hier 881 Grm. Die Berechnung der Wärmetönung auf ein Atom oder 24 Grm. Magnesium wird

$$R = (t_b - t_a)\, v \,.\, \frac{24}{a},$$

wenn a das Gewicht des gelösten Magnesiums bezeichnet. Die Beobachtungen sind die folgenden:

(Mg : 2 H Cl Aq)

No.	v	a	T	t_a	t_b	R
2095	1235^{gr}	0,8353^{gr}	19,5°	18,420°	21,485°	108760
2096	do.	0,7983	20,4	18,990	21,920	108790
2097	do.	0,7538	20,5	18,770	21,535	108720

No.	v	a	T	t_a	t_b	R
2098	881^{gr}	0,597^{gr}	17,3°	16,165°	19,220°	108200^c
2099	do.	0,585	17,6	16,280	19,280	108430
2100	do..	0,610	18,0	15,920	19,035	107940

Der Mittelwerth der ersten drei Versuche beträgt 108757^c. derjenige der drei letzten 108190^c; der Unterschied von 567^c oder $\frac{1}{2}$ Procent rührt sehr wahrscheinlich von der verschiedenen Versuchstemperatur her. Als Mittel aller Versuche haben wir demnach 108480^c. Wegen des mit dem Wasserstoff durchgeführten Wasserdampfes ist die gewöhnliche kleine Berichtigung von 228^c für ein Molecül Wasserstoff anzubringen, wodurch der Werth 108710^c wird. Dieser stellt die Wärmetönung dar beim Lösen von einem Atomgewicht Magnesium oder 24 Grm. in einem grossen Ueberschuss, etwa 40 Molecülen, der Säure $HCl + 50\,H_2O$. Für die Lösung des Magnesiums in einer äquivalenten Menge einer Säure, $HCl + 200\,H_2O$, für welche die Neutralisationswärme der Magnesia festgestellt ist, würde die Reactionswärme etwas geringer ausfallen. Genau lässt sie sich nun nach den bekannten Daten nicht berechnen; ich schätze aber den Unterschied etwa gleich der Wärmetönung der Verdünnung zweier Molecüle $HCl + 50\,H_2O$ auf $HCl + 200\,H_2O$ oder etwa 420^c; dadurch wird

$$(Mg : H^2Cl^2 . aq^{400}) = 108290^c,$$

und da nun

$$(Mg : H^2Cl^2Aq) = (Mg, O, H^2O) + (MgO^2H^2, H^2Cl^2Aq) - (H^2, O)$$

so findet man aus der bekannten Neutralisationswärme der Magnesia für die Bildungswärme derselben

$$(Mg, O, H^2O) = 148960^c$$
$$(Mg, O^2, H^2) = 217320;$$

der erste Werth gilt für die Bildung aus Metall, Sauerstoff und Wasser, der zweite für Metall, Sauerstoff und Wasserstoff. Aus diesen Fundamentalwerthen berechnet man nun in gewöhnlicher Weise mit Hülfe der bekannten Neutralisationswärme und Lösungswärme der Verbindungen die Bildungswärme derselben; die Resultate sind in der folgenden Tabelle enthalten.

2. Thermochemische Daten des Magnesiums.

Reaction	Wärmetönung	Product	Lösungswärme der Producte
(Mg, O, H^2O)	148960^c	MgO_2H_2	0
(Mg, O^2, H^2)	217320		
(Mg, S^2, H^2, Aq)	114880	MgS_2H_2Aq	
(Mg O^2H^2, 2 S H^2 Aq)	15680		
(Mg, Cl^2)	151010	$MgCl_2$	35920^c
(Mg Cl^2, 6 H^2O)	32970	$MgCl_2.6H_2O$	2950
(Mg, Cl^2, Aq)	186930		
(Mg, S, O^4)	302310	$MgSO_4$	20280
(Mg, O^2, SO^2)	231230		
(Mg O^2H^2, SO^3)	57090	$MgSO_4.H_2O$	13300
(Mg SO^4, H^2O)	6980		
(Mg SO^4, 7 H^2O)	24080	$MgSO_4.7H_2O$	— 3800
(Mg, O, SO^3 Aq)	180180	$MgSO_4.Aq$	
(Mg SO^4, K^2SO^4)	3300	$MgK_2(SO_4)_2$	+ 10600
(Mg SO^4, K^2SO^4, 6 H^2O)	23920	$MgK_2(SO_4)_2.6H_2O$	— 10020
(Mg, N^2, O^6, 6 H^2O)	210520	$MgN_2O_6.6H_2O$	— 4220
(Mg, O^2, 2 N O^2, 6 H^2O)	214530		
(Mg, O, N^2O^5 Aq)	176480	MgN_2O_6Aq	
(Mg, O^2, 2 S O^2, 6 H^2O)	248410	$MgS_2O_6.6H_2O$	— 2960
(Mg O^2H^2, SO^3 Aq)	31220	Neutralisation	
(Mg O^2H^2, N^2O^5 Aq)	27520		
(Mg O^2H^2, H^2Cl^2 Aq)	27690		

VI.

Calcium.

1) Die Zersetzung der Chlorwasserstoffsäure durch Calcium. Calcium zersetzt bekanntlich sowohl das Wasser als die verdünnte Chlorwasserstoffsäure mit grosser Leichtigkeit bei gewöhnlicher Temperatur, und eine Messung der diesem Process

entsprechenden Wärmetönung bietet demnach theoretisch gar keine Schwierigkeit; anders verhält es sich aber mit der praktischen Durchführung des Versuches. Das für den Versuch benutzte Gewicht Metall lässt sich nämlich mit Genauigkeit nicht direkt bestimmen; denn selbst elektrolytisch ausgeschieden ist das Metall nicht rein, es enthält eingemengtes metallisches Eisen, und fast jeder Metallklumpen hinterlässt beim Auflösen in schwacher Chlorwasserstoffsäure ein Stück Eisendraht. Ferner können die Metallkörner oberflächlich oder in Höhlungen eingeschlossen eine geringe Menge Chlormetall enthalten, was ebenfalls auf das Gewicht einen Einfluss übt, und eine Bestimmung des Gewichtes des gelösten Metalls aus demjenigen des gebildeten Salzes ebenfalls ungenau macht. Demnach stand nur der Ausweg offen, die Quantität des benutzten Metalls durch Messung des durch die Reaction entbundenen Volumens Wasserstoff zu bestimmen.

Zu diesem Zwecke wurde ein Calorimeter benutzt, das wesentlich mit dem für die Bestimmung der Zersetzungswärme des Ammoniumnitrits übereinstimmt (vgl. Band II, Seite 176, Figur 1), nur war das Rohr *a* geschlossen, und die dort abgebildete Vorrichtung *b c* durch einen grossen, den Raum fast erfüllenden, von ganz dünnem ($\frac{1}{10}$ Millimeter) Platinblech gefertigten Tiegel ersetzt. Derselbe enthielt unter einer dünnen Schicht von Steinöl das zum Versuche bestimmte, unbekannte Gewicht Calcium.

Der Gang des Versuches war folgender: Nachdem die verschiedenen Theile des Calorimeters zusammengestellt waren, und die Temperatur des Wassers im Calorimeter gemessen war, wurden durch die mit einem Glashahn verschliessbare Röhre *g* (vgl. l. c. Seite 177, Figur 2) 18 Cubikcentimeter Chlorwasserstoffsäure von der Concentration $HCl + 10H_2O$ hinzugelassen. Der sich entwickelnde Wasserstoff wurde durch den Apparat *D* (Fig. 2) aufgefangen, wobei derselbe vom Entwicklungsraume *d* durch die etwa 1,8 Meter lange spiralförmig gewundene Platinröhre *f* des Calorimeters zum Messapparate *D* geführt wurde. Nach Beendigung der kaum eine Minute dauernden Reaction wurde die Temperatur des Calorimeters wieder in gewöhnlicher Weise abgelesen, und Volumen, Temperatur und Druck des

Wasserstoffs gemessen. Bei der Berechnung des reducirten Volumens des Wasserstoffs wurde selbstverständlich ausser Temperatur, Dampfspannung und Luftdruck auch das Volumen der zugelassenen Säure (18 Cubc.) berücksichtigt.

Der Wasserwerth des gefüllten Calorimeters war 1855,5 Grm.; das Volumen der benutzten Säure, $HCl + 10H_2O$, 18 Cubikcentimeter, und das Volumen des entwickelten Wasserstoffs betrug 5—600 Cubikcentimeter. In der folgenden Tabelle bezeichnen

- t_1 und t_2 die Temperatur des Calorimeters vor und nach der Reaction;
- t die Temperatur des gemessenen Wasserstoffs;
- B den Luftdruck in Millimetern;
- v das Volumen des entwickelten feuchten Wasserstoffs in Cubikcentimetern bei der Temperatur t und dem Druck b;
- v_0 das auf Null Grad und 760 Mm. Druck reducirte Volumen trocknen Wasserstoffs in Cubikcentimetern;
- r_1 die im Calorimeter entwickelte Wärmemenge, berechnet nach der Formel

$$r_1 = 1855{,}5\,(t_2 - t_1).$$

Ist β die Dampfspannung bei der Temperatur t, und α der Ausdehnungscoefficient der Luft, so wird

$$v_0 = \frac{B-\beta}{760} \cdot \frac{v}{1+\alpha t}.$$

Die Zahlenwerthe der Versuche waren folgende:

(Ca : 2 H Cl Aq)

No.	t_1	t_2	B	t	v	v_0	r_1
2111	19,310	20,585	759,1	19,1	534,4	488,1	2366^c
2112	18,777	20,235	759,5	19,8	611,1	556,5	2706

Nach Beendigung des Versuchs ist die Temperatur der entstandenen Chlorcalciumlösung etwas höher als diejenige des Calorimeters. Dieser Umstand muss beachtet werden, und war zu diesem Zwecke ein dünnes Thermometer neben der

Röhre g durch den Tubus des inneren Raumes des Calorimeters eingesetzt. Bezeichnet nun

t_3 und t_4 die Temperatur der Säure vor und nach der Reaction,

m das Volumen der Säure in Cubikcentimetern,

r_2 die dieser Temperaturerhöhung entsprechende Wärmemenge,

dann wird

$$r_2 = 0{,}811 \,.\, m\,(t_4 - t_3),$$

denn die specifische Wärme der Säure $HCl + 10H_2O$ ist 0,749, das specifische Gewicht derselben 1,083, und die specifische Wärme für ein Cubikcentimeter wird demnach 0,811. Die gefundenen Zahlen sind folgende:

	m	t_3	t_4	r_2
ad No. 2111	18cc	17,6	21,4	50c
„ „ 2112	18	19,1	22,2	45

Die totale im Calorimeter entbundene Wärme ist dann $r_1 + r_2$, und da ein Molecül Wassertoff 22327 Cubikcentimeter beträgt, so wird die Wärmemenge auf ein Molecül Wasserstoff berechnet:

$$r = (r_1 + r_2)\frac{22327}{v_0}.$$

Nach diesen Formeln findet man für

No. 2111 $r = 110520^c$
„ 2112 $r = 110370$ } 110440c.

Wie vorher erwähnt, kann dieser Werth nicht direkt benutzt werden, denn er erfordert noch eine Berichtigung, theils wegen der Benutzung einer Säure von grösserer Concentration als diejenige, für welche die übrigen Reactionen berechnet sind, theils wegen der mit dem Wasserstoff fortgeführten Wasserdämpfe. Die letzte Correction beträgt 244c und die erste — 2080c, wenn die Reaction für die Säure $HCl + 200H_2O$ berechnet wird. Die ganze Berichtigung ist demnach — 1836c, wodurch der gesuchte Werth folgender wird:

$$(Ca : 2HClAq) = 108600^c.$$

2) Bildungswärme der Haloidverbindungen des Calciums. Da die Neutralisation des Calciumoxyds durch Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure eine gleich grosse Wärmetönung giebt, so wird der eben gefundene Werth 108600^c zugleich die Wärmetönung für die Zersetzung von wässriger Brom- und Jodwasserstoffsäure durch Calcium darstellen. Ferner, da die Lösungswärme der Haloidverbindungen des Calciums bekannt sind (vergl. Seite 200), so findet man leicht die Bildungswärme der Haloidverbindungen, sowohl der wasserfreien als wasserhaltigen, so wie auch derselben in wässriger Lösung. Für die Chlorverbindungen hat man beispielsweise:

$$(Ca, Cl^2, Aq) = (H^2, Cl^2, Aq) + (Ca : 2\,H\,Cl\,Aq)$$
$$(Ca, Cl^2, Aq) = (Ca, Cl^2) \quad + (Ca\,Cl^2, Aq)$$

und folglich wird

$$(Ca, Cl^2) = (H^2, Cl^2, Aq) + (Ca : 2\,H\,Cl\,Aq) - (Ca\,Cl^2, Aq).$$

Für die Brom- und Jodverbindungen ist Br und J anstatt Cl in die Formel zu setzen, und die Berechnung giebt dann z. B.

$$(Ca, Cl^2) = 169820$$
$$(Ca, Br^2) = 140850$$
$$(Ca, J^2) = 107250.$$

Aus der ersten dieser drei Formeln folgt unmittelbar die Bildungswärme der Haloidverbindungen in wässriger Lösung, und wenn in der dritten Formel anstatt der Lösungswärme der Anhydride, z. B. $(Ca\,Cl^2, Aq)$, diejenige der wasserhaltigen Verbindungen eingeführt wird, so folgt die Bildungswärme dieser Verbindungen; die also gefundenen Werthe sind in der Tabelle am Schluss des Abschnitts enthalten.

3) Lösungswärme und Hydratwärme des Calciumoxyds. Einerseits wurde das wasserfreie Oxyd, andrerseits das Hydrat $Ca\,O_2\,H_2$ in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Wärmetönung gemessen. Die Säure hatte die Concentration $H\,Cl + 300\,H_2\,O$, und besitzt dieselbe hierbei die specifische Wärme 0,986. In der folgenden Tabelle bezeichnet

a das Gewicht des gelösten Körpers;
b das Gewicht der Säure;

t_b und t_c die Temperatur derselben vor und nach der Lösung;
R das Resultat auf ein Molecül des gelösten Körpers berechnet.

Der Wasserwerth des calorimetrischen Gefässes beträgt 12 Grm., und wird

$$R = (0{,}986 \,.\, b + 12)\,(t_c - t_b)\,\frac{m}{a},$$

wenn m das Moleculargewicht des gelösten Körpers bezeichnet. Das Calciumoxyd wurde aus im Porcellanofen gebrannten reinem Marmor erhalten; das Calciumoxydhydrat durch Löschen desselben mit einem Ueberschuss an Wasser. Zwei Tage nach dem Löschen wurde das Product analysirt; dasselbe enthielt in 90,88 Grm. ein Molecül oder 74 Grm. $Ca\,O_2\,H_2$ und bildet ein etwas feuchtes Pulver. In der Formel ist also für m beziehungsweise 56 und 90,88 Grm. zu setzen.

No.	a	m	b	t_b	t_c	R
2113	5,33gr	56gr	1448gr	15,302°	18,340°	45963
2114	5,65			15,680	18,910	46100
2115	10,45	90,88	1500	17,615	19,960	30407
2116	11,08			17,110	19,610	30574

Das Resultat dieser Untersuchung ist also

$$(Ca\,O\,,\,2\,H\,Cl\,Aq) \quad = 46030^c$$
$$(Ca\,O^2\,H^2\,,\,2\,H\,Cl\,Aq) = 30490.$$

Den Unterschied dieser beiden Werthe giebt nun sofort die Wärmetönung bei der Verbindung des Calciumoxyds mit Wasser, d. h. die Hydratwärme desselben. Man findet

$$(Ca\,O\,,\,H^2\,O) = 15540^c.$$

Für die Wärmetönung bei der Neutralisation einer wässrigen Lösung von Kalkhydrat durch Chlorwasserstoffsäure habe ich (vergl. Band I, Seite 316) 27900° gefunden, während die entsprechende Neutralisation von Baryt, Strontian und Magnesia 27780, 27630 und 27690° ergeben hat. Nun sind wohl zweifellos alle

diese Werthe als gleich gross anzunehmen, und die Abweichungen entspringen wesentlich aus zufälligen Umständen; der Mittelwerth der drei letzten Grössen ist 27700^c mit Abweichungen von — 70 bis + 80^c, während Kalkwasser einen um 200^c höheren Werth gegeben hat. Da aber bei der geringen Concentration des Kalkwassers keine grosse Genauigkeit erreicht werden kann, so halte ich es für angemessen, die Neutralisationswärme desselben ebenfalls gleich derjenigen der anderen alkalischen Erden oder gleich 27700^c zu setzen, und wird dieser Werth für die folgenden Berechnungen benutzt. Wird nun derselbe von den oben gefundenen 46030^c und 30490^c abgezogen, so folgt

$$(CaO, Aq) = 18330^c$$
$$(CaO^2H^2, Aq) = 2790$$
$$(CaO, H^2O) = 15540$$

Die Werthe stimmen bis auf ein paar Hundert Einheiten mit den von Berthelot gefundenen überein.

4) Lösungswärme und Hydratwärme des Calciumsulfats. Schon im Band I, Seite 331 habe ich mitgetheilt, dass die Lösungswärme des wasserhaltigen Calciumsulfats $CaSO_4.2H_2O$ so gering ist, dass sie bei der Schwerlöslichkeit des Sulfats sich kaum messen lässt. Direkte Versuche, welche ich nach der unten beim Thallium und Blei beschriebenen Methode durchgeführt habe, zeigten später, dass die totale Temperaturerniedrigung, welche beim Lösen des Körpers in Wasser eintritt, weniger als 0,01 beträgt, dass aber bei der sehr geringen Löslichkeit desselben eine solche Aenderung etwa — 300^c als Lösungswärme des Molecüls geben würde. Selbstverständlich übt die Unsicherheit dieses Werthes nur kleinen Einfluss auf die zu berechnenden Wärmetönungen.

Die Wärmetönung bei der Aufnahme der zwei Atome Wasser des Salzes habe ich in folgender Weise bestimmt. Auf nassem Wege niedergeschlagenes $CaSO_4.2H_2O$ wurde ausgesüsst und alsdann bei einer Temperatur von etwa 120° C. völlig entwässert. In jedem Versuche wurde $\frac{1}{10}$ Molecül oder 13,6 Grm. $CaSO_4$ mit 900 Grm. Wasser gemischt. Nach Verlauf einer Minute war die Wärmeentwicklung fast beendet, nach zwei Minuten trat keine fernere Wärmeentwicklung auf. Die Hydratbildung geschah

also sehr schnell, was bei der lockeren Form des Sulfats leicht verständlich ist. Das Resultat war folgendes:

$(CaSO_4, 2H^2O)$

No.	a	$b + p$	t_b	t_c	R
2117	13,60gr	908gr	18,120°	18,640°	4722c
2118			18,095	18,610	4676

Der Mittelwerth ist 4700c. Bei der Temperatur des Versuches löst sich etwa 0,14 Mol. $CaSO_4 . 2H_2O$ in den 9000 Grm., welche mit einem Molecül $CaSO_4$ in Berührung kommen; dadurch findet eine geringe Wärmeabsorption statt, die nach der oben gefundenen Zahl zu 40c angenommen werden kann, und folglich wird der wahrscheinlichste Werth für die Hydratbildung

$(CaSO_4, 2H^2O) = 4740^c.$

Dieser Werth weicht sehr von dem von Hess gefundenen, 2960c, ab, indessen sind seine Versuche nach einer weniger exacten Methode durchgeführt.

Die Hydratwärme des $CaSO_4 . 2H_2O$ beträgt also auf ein Molecül Wasser 2370c und hat einen Werth, der sehr nahe demjenigen gleich kommt, welche wir oben für die Hydratbildung vieler anderer Salze gefunden haben (vgl. Seite 177).

5) Bildungswärme des Calciumoxyds und seiner Hydrate. Der oben sub 1 gefundene Werth

$(Ca : 2HClAq) = 108600^c$

lässt sich in folgende Glieder zerlegen:

$$\begin{aligned} 108600^c &= (Ca, O) + (CaO, 2HClAq) - (H^2, O) \\ &= (Ca, O, H^2O) + (CaO^2H^2, 2HClAq) - (H^2, O) \\ &= (Ca, OAq) + (CaOAq, 2HClAq) - (H^2, O) \end{aligned}$$

und man findet alsdann aus den sub 1 gefundenen Werthen

$$\begin{aligned} (Ca, O) &= 176960^c - 46030^c = 130930^c \\ (Ca, O, H^2O) &= 176960 - 30490 = 146470 \\ (Ca, O, Aq) &= 176960 - 27700 = 149260. \end{aligned}$$

Hieraus kann man nun die Bildungswärme der Kalksalze berechnen, vorausgesetzt, dass die Neutralisationswärme und die Lösungswärme derselben bekannt ist. Die so gefundenen Werthe

sind in der folgenden Tabelle enthalten; bezüglich derjenigen des kohlensauren Salzes und des Sulfhydrats, welche auch in der Tabelle enthalten sind, vergleiche man den später folgenden Abschnitt über diese Verbindungen.

6. Thermochemische Daten des Calciums.

Reaction	Wärmetönung	Product	Lösungswärme des Products
(Ca, O)	130930^c	CaO	18330^c
(Ca, O, H^2O)	146470	CaO_2H_2	2790
(CaO, H^2O)	15540		
(Ca, O, Aq)	149260	CaO Aq	
(Ca, S, Aq)	98170	$CaOSH_2$ Aq	
(Ca, S^2, H^2, Aq)	115250	CaS_2H_2 Aq	
(Ca, Cl^2)	169820	$CaCl_2$	17410
(Ca, Br^2)	140850	$CaBr_2$	24510
(Ca, J^2)	107250	CaJ_2	27690
(CaCl^2, 6 H^2O)	21750	$CaCl_2 . 6H_2O$	— 4340
(CaBr^2, 6 H^2O)	25600	$CaBr_2 . 6H_2O$	— 1090
(Ca, Cl^2, Aq)	187230	$CaCl_2$ Aq	
(Ca, Br^2, Aq)	165360	$CaBr_2$ Aq	
(Ca, J^2, Aq)	134940	CaJ_2 Aq	
(Ca, S, O^4)	318370	$CaSO_4$	+ 4440
(Ca, O^2, SO^2)	247290		
(CaO, SO^3)	84200		
(CaO^{2}H^2, H^2SO^4)	52280	$CaSO_4 . 2H_2O$	— 300
($CaSO_4$, 2 H_2O)	4740		
(Ca, N^2, O^6)	202630	CaN_2O_6	+ 3950
(Ca, O^2, 2 NO^2)	206640		
(CaN^{2}O^6, 4 H^2O)	11200	$CaN_2O_6 . 4H_2O$	— 7250
(Ca, O^2, 2 NO^2, 4 H^2O)	217840		
(Ca, O^2, 2 SO^2, 4 H^2O)	253800	$CaS_2O_6 . 4H_2O$	— 7970
(Ca, C, O^3)	270410	$CaCO_3$ hexagonal	
(Ca, O^2, CO)	241410		
(CaO, CO^2)	42520		
(CaO Aq, CO^2 Aq)	18310		

VII.
Strontium.

1) Zersetzung der Chlorwasserstoffsäure durch Strontium. Die calorimetrische Methode ist hier ganz dieselbe, wie diejenige, welche in den entsprechenden Versuchen über Calcium benutzt wurde. Auch hier war es nothwendig, die Quantität des gelösten Metalls durch Messung des entwickelten Wasserstoffs zu bestimmen. In den folgenden Tabellen sind die Bezeichnungen dieselben, wie die oben benutzten, ebenfalls die Formeln für die Berechnung der Versuche; ich werde sie deshalb nicht hier wiederholen. Das Detail der Versuche selbst ist Folgendes:

(Sr : 2 H Cl Aq)

No.	t_1	t_2	B	t	v	v_0	r_1
2119	18,462	19,385	762,1	19,4	355,5	325,5	1712,4c
2120	18,505	19,650	762,1	19,5	439,6	402,3	2124,5

Auch hier wie beim Calcium sind verschiedene Berichtigungen nöthig. Diejenige für die Temperaturerhöhung resultirt aus folgenden Daten:

	m	t_3	t_4	r_2
ad No. 2119	12cc	19,0	20,8	17,5c
„ „ 2120	12	19,2	21,4	21,3

Da nun die totale Wärmezunahme des Calorimeters, wie Seite 246 besprochen,

$$r = (r_1 + r_2)\frac{22327}{v_0}$$

beträgt, so erhalten wir für

No. 2119 $r = 118670^c$
„ 2120 $r = 119100$ } 118885c.

Ebenso wie dort sind noch zwei Berichtigungen erforderlich, erstens für den fortgeführten Wasserdampf 244^c, ferner wegen der Concentration der benutzten Säure — 2080^c. Die gesammte Berichtigung beträgt demnach — 1836, und das endgültige Resultat wird

$$(Sr : 2\,HCl\,Aq) = 117050^c.$$

2) Bildungswärme der Haloidverbindungen des Strontiums. Da die Neutralisationswärme des Strontiums, sowie auch die Lösungswärme der wasserfreien und wasserhaltigen Haloidverbindungen schon aus den besprochenen Untersuchungen folgt, so sind wir jetzt im Besitz aller Daten zur Berechnung der Bildungswärme der Haloidverbindungen. Die Art der Berechnung ist die Seite 247 gegebene, und findet man auf diesem Wege:

$$\begin{aligned}(Sr, Cl^2) &= 184550^c\\ (Sr, Br^2) &= 157700\\ (Sr, Cl^2, 6\,H^2O) &= 203190\\ (Sr, Br^2, 6\,H^2O) &= 181010.\end{aligned}$$

3) Lösungswärme des Strontiums und seiner Hydrate. Das Strontiumoxyd wurde durch Glühen des Nitrats dargestellt; es war durchaus wasserfrei, enthielt aber ausser einer Spur von Kalk (0,1 Procent) eine nicht zu vermeidende geringe Menge Kohlensäure, die analytisch bestimmt wurde. Es ist durchaus nothwendig diesen Gehalt an Kohlensäure zu berücksichtigen; denn die Bestimmung der Lösungswärme geschieht in der Weise, dass man einerseits Strontiumoxyd in Chlorwasserstoffsäure löst, andrerseits eine Lösung von Strontiumoxyd durch Chlorwasserstoffsäure neutralisirt; der Unterschied der Wärmetönung dieser beiden Processe wird der Lösungswärme des Strontiumoxyds gleich werden, wenn dieser Körper kohlensäurefrei gewesen ist. Nun aber ändert sich die Wärmetönung bei Lösung des Strontians sehr stark mit dem Kohlensäuregehalt derselben; denn während ein Molecül reines Strontiumoxyd, wie wir unten sehen werden, beim Lösen in einer 200 Mol. H_2O auf ein Mol. HCl enthaltender Säure 56970^c entwickelt, giebt dagegen ein Molecül des kohlensauren Salzes nur 7080^c, wenn die Kohlensäure in der Flüssigkeit gelöst bleibt, und gar nur 1200^c, wenn die Kohlen-

säure als Gas bei der Reaction auftritt. Dieser beträchtliche Unterschied in der Reactionswärme macht das Resultat ganz trügerisch, wenn der Gehalt an Kohlensäure im benutzten Strontian nicht genau berücksichtigt wird. Nach der Analyse hatte das von mir benutzte Strontiumoxyd die Zusammensetzung

$$1 \text{ Mol. } SrO + 0{,}014 \text{ Mol. } SrCO_3,$$

und setzen wir das Atomgewicht des Strontiums gleich 87,6. so enthalten also 105,7 Grm. des benutzten Körpers ein Molecül oder 103,6 Grm. wasserfreies Strontiumoxyd und 2,1 Grm. Strontiumcarbonat.

Die benutzte Säure hatte die Zusammensetzung $HCl + 100 H_2O$: in jedem Versuche kamen 1500 Grm. zur Verwendung; die specifische Wärme desselben ist 0,964, und, da der Wasserwerth des Calorimeters 12 Grm. beträgt, so wird der totale Wasserwerth des Calorimeters 1458 Grm. Wasser. Die Lösung des Strontians in der Säure wurde in einem grossen Platinkolben (vergl. Band I. Seite 188, Fig. 4, D), welcher mit der nöthigen Mischungsvorrichtung aus Platin versehen war, vollzogen; die Reaction dauerte etwa zwei Minuten. Wenn a wie gewöhnlich das Gewicht des gelösten Körpers bezeichnet, so wird die Reactionswärme auf 1 Grm. des Körpers berechnet:

$$r = \frac{1}{a}(t_c - t_b)\,1458^c.$$

Die folgende Tabelle enthält die beobachteten Werthe.

$(SrO : 2\,HCl\,Aq^{100})$

No.	a	T	t_b	t_c	r
2121	$9{,}68^{gr}$	$18{,}1^0$	$15{,}340^0$	$19{,}010^0$	$540{,}2^c$
2122	9,76	18,3	15,162	18,870	541,3

Das Resultat ist also, dass 1 Grm. des Körpers beim Lösen in der Säure $540{,}8^c$ entwickelt, und folglich würden 105,7 Grm. 57162^c geben. Nun enthalten diese 105,7 Grm. des Körpers ausser einem Molecül Strontiumoxyd noch 0,014 Mol. $SrCO_3$, welche ebenfalls gelöst worden sind. Da die geringe Kohlensäuremenge

in der Flüssigkeit gelöst wird, so ist durch die Zersetzung der 0,014 Mol. $SrCO_3$ eine Wärmemenge von

$$0{,}014 . 7080^c = 74^c$$

entwickelt worden, welche von dem obigen Werthe abgezogen werden muss; dann folgt

$$(SrO, 2HClAq^{100}) = 57088^c.$$

Für eine Säure mit der doppelten Wassermenge, welche der Concentration der für die Neutralisationsversuche benutzten entspricht, würde dieser Werth um 118^c geringer ausfallen, also 56970^c werden. Nun haben wir somit

$$\begin{aligned} (SrO, 2HClAq^{200}) &= 56970^c \\ (SrOAq, 2HClAq^{200}) &= 27630 \\ \hline (SrO, Aq) &= 29340^c \end{aligned}$$

Die Lösungswärme des Strontiumoxyds, d. h. die Wärmetönung beim Lösen desselben in Wasser, ist also für ein Molecül 29340^c. Der von Berthelot bestimmte Werth ist um 2540^c geringer, was wahrscheinlich darauf beruht, dass bei seinen Versuchen der Kohlensäuregehalt des Körpers nicht hinlänglich berücksichtigt worden ist. Eine Vernachlässigung der nur 0,6 Procent ausmachenden Kohlensäure meines Präparates würde schon einen um 1062^c geringeren Werth gegeben haben.

Strontianhydrat, SrO_2H_2, wurde in derselben Weise untersucht. Auch hier wurden für jeden Versuch 1500 Grm. Chlorwasserstoffsäure benutzt; die Säure hatte ein Moleculargewicht von 1636 Grm., enthielt also etwa 89 Mol. Wasser. Die specifische Wärme derselben ist 0,959, und der totale Wasserwerth des Calorimeters wird deshalb 1450,5 Grm. Der untersuchte Körper enthielt 0,0702 Mol. $SrCO_3$ auf 1 Mol. SrO_2H_2, und folglich entsprechen 132,0 Grm. desselben 121,6 Grm. von reinem Strontianhydrat.

Die Reactionswärme, auf ein Gramm des Körpers berechnet, wird

$$r = \frac{1}{a}(t_c - t_b)\,1450{,}5$$

wenn a wie vorher das Gewicht des gelösten Körpers bezeichnet.

$(Sr O^2 H^2, x H Cl Aq^{89})$

No.	a	T	t_b	t_c	r
2123	12,30gr	19,2°	17,478°	20,040°	302,13c
2124	12,40	19,2	17,000	19,598	302,74

Der Mittelwerth ist 302,4c für ein Gramm des Körpers, folglich 39917c für 132,0 Grm. Für die in diesem Gewichte enthaltenen 0,0702 Mol. $Sr C O_3$ muss

$$0{,}0702 \,.\, 7080^c = 496^c$$

abgezogen werden, ferner 147c, um die Reactionswärme auf eine Säure $H Cl + 200 H_2 O$ zu erhalten, folglich wird

$$\begin{aligned} (Sr O^2 H^2, 2 H Cl Aq^{200}) &= 39274^c \\ (Sr O^2 H^2 Aq, 2 H Cl Aq^{200}) &= 27630 \\ \hline (Sr O^2 H^2, Aq) &= 11644^c \end{aligned}$$

Die Lösungswärme des Strontianhydrats ist also 11640c. Auch diese Zahl fällt beträchtlich, nämlich um 2040c, höher als der von Berthelot gefundene Werth; die Ursache wird wie oben in der Berücksichtigung des Kohlensäuregehalts zu suchen sein.

Die Lösungswärme des krystallisirten Strontianhydrats, $Sr O_2 H_2 . 8 H_2 O$, wurde ebenfalls durch Auflösen desselben in Chlorwasserstoffsäure bestimmt. Die Analyse wies einen Wassergehalt von 7,95 Mol. $H_2 O$ nach. Die Säure hatte die Concentration $H Cl + 200 H_2 O$; in jedem Versuche wurde $\frac{1}{4}$ Molecül desselben oder 909,1 Grm. gegen $\frac{1}{12}$ Molecül $Sr O_2 H_2 . 8 H_2 O$ oder 22,13 Grm. benutzt. Auf ein Molecül des gelösten Körpers berechnet, wird die Reactionswärme

$$R = (t_c - t_b)(3 \,.\, 3561 + 12 \,.\, 8)^c,$$

wenn 3561 Grm. der Wasserwerth für ein Molecül der Säure und 8 Grm. derjenige des Calorimeters ist. Da der zu lösende Körper die Temperatur 20,5° hatte, so ist der Wassergehalt desselben ohne Bedeutung für die Berechnung, indem die Temperatur der Lösung nach der Reaction, t_c, fast dieselbe wird.

$(Sr O^2 H^2 . 8 H^2 O , 3 H Cl Aq^{200})$

No.	a	T	t_b	t_c	R
2125	$\frac{1}{12}$	20,5°	19,226°	20,430°	12978^c
2126			19,250	20,456	12999

Aus diesen Versuchen folgt

$$\begin{aligned} (Sr O^2 H^2 . 8 H^2 O , H^2 Cl^2 Aq) &= 12990^c \\ (Sr O^2 H^2 Aq , H^2 Cl^2 Aq) &= 27630 \\ \hline (Sr O^2 H^2 . 8 H^2 O , Aq) &= -14640^c \end{aligned}$$

Die Lösungswärme ist, wie zu erwarten, hier stark negativ. Berthelot fand fast denselben Werth, da er aber neun Molecüle Wasser im krystallisirten Hydrate annimmt, während die Analyse acht Molecüle Wasser giebt, so sind die beiden Werthe nicht direkt vergleichbar.

4) Hydratwärme und Bildungswärme des Strontiumoxyds und dessen Hydrate. Die Lösungswärme der untersuchten Körper lässt sich in folgender Weise bestimmen. Es ist

$$\begin{aligned} (Sr O , Aq) &= +29340^c \\ (Sr O^2 H^2 , Aq) &= +11640 \\ (Sr O^2 H^2 . 8 H^2 O , Aq) &= -14640. \end{aligned}$$

Hieraus folgt durch Subtraction:

$$\begin{aligned} (Sr O , H^2 O) &= 17700^c \\ (Sr O^2 H^2 , 8 H^2 O) &= 26280. \end{aligned}$$

Der erste Werth ist die Wärmetönung bei der Bildung von Strontiumhydrat aus dem Anhydrid, der letzte diejenige bei der Aufnahme der acht Molecüle Krystallwasser; für jedes Molecül Wasser wird die Wärmetönung 3285^c und fällt mit den für viele andere wasserhaltigen Verbindungen gefundenen Werthen zusammen (vgl. Seite 177).

Aus der oben gefundenen Wärmetönung für die Lösung des Strontiumoxyds in Chlorwasserstoffsäure,

$$(Sr O , 2 H Cl Aq) = 56970^c,$$

und derjenigen für die Lösung des Metalls in Chlorwasserstoffsäure,

$$(Sr : 2\,HCl\,Aq) = 117050^c,$$

sowie aus der Bildungswärme des Wassers oder 68360^c folgt die Bildungswärme des Strontiumoxyds

$$(Sr, O) = 117050^c + 68360^c - 56970^c = 128440^c.$$

Weiter erhält man aus der ebenfalls oben gefundenen Lösungswärme der Hydrate

$$\begin{aligned}(Sr, O) &= 128440^c\\ (Sr, O, H^2O) &= 146140\\ (Sr, O, Aq) &= 157780,\end{aligned}$$

und in gewöhnlicher Weise wird dann die Bildungswärme anderer Strontiumverbindungen berechnet, wie sie in der folgenden Tabelle enthalten ist.

5) Thermochemische Daten des Strontiums.

Reaction	Wärmetönung	Product	Lösungswärme des Products
(Sr, O)	128440^c	Sr O	29340^c
(Sr, O, H^2 O)	146140	Sr O_2 H_2	11640
(Sr O, H^2 O)	17700		
(Sr O^2 H^2, 8 H^2 O)	26280	Sr O_2 H_2 . 8 H_2 O	— 14640
(Sr, O, Aq)	157780	Sr O Aq	
(Sr, S, Aq)	106690	Sr O S H_2 Aq	
(Sr, S^2, H^2, Aq)	123770	Sr S_2 H_2 Aq	
(Sr, Cl^2)	184550	Sr Cl_2	11140
(Sr, Br^2)	157700	Sr Br_2	16110
(Sr Cl^2, 6 H^2 O)	18640	Sr Cl_2 . 6 H_2 O	— 7500
(Sr Br^2, 6 H^2 O)	23310	Sr Br_2 . 6 H_2 O	— 7200
(Sr, Cl^2, Aq)	195690	Sr Cl_2 Aq	
(Sr, Br^2, Aq)	173810	Sr Br_2 Aq	
(Sr, J^2, Aq)	143460	Sr J_2 Aq	

Reaction	Wärmetönung	Product	Lösungswärme des Products
(Sr, S, O^4)	330900		
$(Sr, O^2, S O^2)$	259820	$Sr S O_4$	0
$(Sr O, S O^3)$	99280		
(Sr, N^2, O^6)	219820		
$(Sr, O^2, 2 N O^2)$	223830	$Sr N_2 O_6$	— 4620
$(Sr N^2 O^6, 4 H^2 O)$	7680		
$(Sr, O^2, 2 N O^2, 4 H^2 O)$	231510	$Sr N_2 O_6 . 4 H_2 O$	— 12300
$(Sr, O^2, 2 S O^2, 4 H^2 O)$	263610	$Sr S_2 O_6 . 4 H_2 O$	— 9250
(Sr, C, O^3)	281170		
$(Sr, O^2, C O)$	252170	$Sr C O_3$	
$(Sr O, C O^2)$	55770		

VIII.

Baryum.

1) **Lösungswärme und Hydratwärme des Baryts und seiner Hydrate.** Die Untersuchung wurde ganz wie beim Strontium durchgeführt; der zu untersuchende Körper wurde in Chlorwasserstoffsäure von der Concentration $HCl + 100 H_2O$ gelöst und die Wärmetönung gemessen. Auch hier ist es nothwendig, den Gehalt an Kohlensäure genau zu beachten, weil derselbe einen grossen Einfluss auf die Wärmetönung ausübt; denn, während die Reactionswärme für reines Baryumoxyd bei der genannten Concentration der Säure 62414^c beträgt, ist diejenige des Baryumcarbonats nur 6080^c oder kaum der zehnte Theil desselben. Ein geringer Gehalt von Kohlensäure übt demnach einen grossen Einfluss auf die zu suchende Lösungswärme.

Baryumoxyd wurde wie gewöhnlich durch Glühen des Nitrats dargestellt; das Product war wasserfrei und enthielt kein

Baryumhyperoxyd. Zwei Producte wurden der Untersuchung unterworfen; das eine war durch kurzes, aber intensives Glühen dargestellt, das andere war dagegen etwas längere Zeit der Glühhitze ausgesetzt; letzteres hatte deshalb auch eine etwas grössere Menge Kohlensäure aufgenommen. Die Analyse zeigte folgende Zusammensetzung der Producte:

A. 1 Mol. $BaO + 0{,}0495$ Mol. $BaCO_3$
B. 1 Mol. $BaO + 0{,}180$ Mol. $BaCO_3$.

Wird das Atomgewicht des Baryums gleich 137,2 gesetzt, so beträgt das ein Molecül BaO enthaltende Gewicht von

A. 162,95 Grm.
B. 188,7 „

Aus den folgenden Versuchen, in welchen a das benutzte Gewicht des gelösten Körpers bezeichnet, wird die Wärmetönung beim Lösen des Körpers in Chlorwasserstoffsäure, auf ein Grm. desselben berechnet

$$r = \frac{1}{a}(t_c - t_b)\,1458^c,$$

indem zu jedem Versuche 1500 Grm. der Säure $HCl + 100\,H_2O$ zur Lösung benutzt wurden, und der Wasserwerth des Platinkolbens wie vorher 12 Grm. ausmachte. Die Reaction war in zwei bis drei Minuten beendet.

No.	Product	T	a	t_b	t_c	r
2127	A.	18,2°	13,37gr	16,100°	19,625°	384,4c
2128			16,15	15,630	19,900	385,5
2129			11,90	16,322	19,480	386,9
2130	B.	2 0,2	16,72	17,813	21,660	335,5
2131			16,89	17,252	21,145	336,1

Das Product A giebt also eine mittlere Wärmetönung von 385,6c für ein Grm., das Product B dagegen nur 335,8c; der Unterschied zeigt den beträchtlichen Einfluss des ungleichen Gehalts an Kohlensäure. Für das ein Molecül Baryumoxyd enthaltende Gewicht findet man für

A. $385{,}6^c \cdot 162{,}95 = 62833^c$
B. $335{,}8 \cdot 188{,}7 = 63364.$

Diese Werthe gelten für die Säure $HCl + 100\,H_2O$; für die doppelte Wassermenge derselben werden sie um 118^c geringer, beziehungsweise 62715^c und 63246^c. Von diesen Werthen muss nun die Wärmetönung beim Lösen des in den Körpern enthaltenen Baryumcarbonats abgezogen werden; sie beträgt auf ein Molecül $BaCO_3$ und für die Säure $HCl + 200\,H_2O$ nach meinen Untersuchungen 5960^c, und, da der Gehalt an Carbonat auf ein Molecül BaO resp. 0,0495 und 0,180 Molecül ausmacht, so wird die Reactionswärme für reines, kohlensäurefreies Baryumoxyd

$62715^c - 0{,}0495 \cdot 5960^c = 62420^c$
$63246 - 0{,}180 \cdot 5960 = 62174.$

Der Mittelwerth ist 62300^c; aus demselben folgt die Lösungswärme des Baryumoxyds in folgender Weise

$(BaO, 2\,HCl\,Aq) = 62300^c$
$(BaO\,Aq, 2\,HCl\,Aq) = 27780$
$(BaO, Aq) = 34520^c$

Dieser Werth weicht von dem von **Berthelot** gefundenen, 27880^c, sehr beträchtlich ab; die Ursache ist wahrscheinlich auch hier wieder die, dass der letztere Werth ohne hinlängliche Berücksichtigung des Kohlensäuregehaltes berechnet worden ist.

Die Versuche zur Bestimmung der Lösungswärme des **Barythydrats** wurde wie die vorhergehenden durchgeführt. Die Analyse zeigte die Zusammensetzung

$$1 \text{ Mol. } BaO_2H_2 + 0{,}025 \text{ Mol. } BaCO_3.$$

Das ein Molecül BaO_2H_2 enthaltende Gewicht wird also 176,1 Grm. Die Concentration der Säure war dieselbe wie vorher, und die Formel

$$r = \frac{1}{a}(t_c - t_b)\,1458^c$$

giebt also die Reactionswärme für ein Gramm des Körpers.

Die Darstellung von reinem, metallischem Baryum ist mir nämlich nicht gelungen; das erhaltene Product enthielt fast stets eine grössere oder geringere Menge Quecksilber oder es war oxydhaltig, so dass die Benutzung desselben für thermochemische Bestimmungen keine brauchbaren Resultate zu geben vermochte. Selbst das durch starkes Glühen des Amalgams erhaltene gelbe Metall enthielt Quecksilber in beträchtlicher Menge, und da Quecksilber sich mit Baryum unter Wärmeentwicklung verbindet, so muss die Wärmemenge beim Lösen des unreinen Metalls, selbst nach Berücksichtigung des Quecksilbergehalts, zu gering ausfallen.

Das Metall zersetzt Wasser mit grosser Leichtigkeit und löst sich unter Wasserstoffentwicklung als Barythydrat im Wasser. In Versuchen, welche ich mit compactem, gelbem metallischem Baryum durchführte, fand ich für ein Atom Baryum eine Wärmeentwicklung von 69800^c; vergrössert man diesen Werth um die Zersetzungswärme des Wassers, 68360^c, so findet man 138160 als die der Reaction (Ba, O, Aq) entsprechende Wärmemenge, die aber jedenfalls zu klein ist, weil das Metall durch seine Verbindung mit Quecksilber Wärme abgegeben hat.

Obgleich also eine genaue Messung der Oxydationswärme des Baryums künftigen Untersuchungen vorbehalten werden muss, so können die folgenden Betrachtungen doch über den wahrscheinlichen Werth derselben Auskunft geben.

Die Wärmetönungen bei der Bildung der Hydrate der übrigen alkalischen Erdmetalle, Magnesium, Calcium und Strontium, aus Metall, Sauerstoff und Wasser sind nach den oben mitgetheilten Untersuchungen folgende:

$$(Mg, O, H^2O) = 148960^c$$
$$(Ca, O, H^2O) = 146470$$
$$(Sr, O, H^2O) = 146140.$$

Die beiden letzten Werthe sind fast gleich gross, und die Abweichung vom ersten Werthe beträgt nur 2460^c oder 1,6 Procent desselben. Bei der Schwierigkeit der Versuche, durch welche die Bildungswärme der beiden letzten Verbindungen gemessen ist, geht eine solche Abweichung wohl nicht weit über die Grenze der Beobachtungsfehler hinaus, und man könnte geneigt sein an-

zunehmen, dass die Wärmetönung für alle drei Metalle gleich gross ist. Aber selbst wenn ein geringer Unterschied existirte, so darf man wohl annehmen, dass die Wärmetönung einer mit Baryum durchgeführten Reaction (Ba, O, H^2O) sich sehr nahe dem Mittelwerthe für Calcium und Strontium anschliessen wird; denn die Analogie zwischen den drei alkalischen Erdmetallen (Ca, Sr und Ba) ist grösser als zwischen irgend anderen Metallen, und es lässt sich kein Grund nachweisen, weshalb Baryum ein abweichendes Verhalten zeigen sollte, da die beiden anderen Metalle, bezüglich der Bildungswärme der genannten Verbindung, sich so völlig übereinstimmend verhalten und sich nur wenig vom Magnesium entfernen. Oben fanden wir für die Reaction (Ba, O, Aq) den Werth 138160^c; da nun die Lösungswärme des Barythydrats, wie wir ebenfalls oben gesehen haben, 12260^c ausmacht, so würde die Wärmetönung der Reaction (Ba, O, H^2O) den Werth 125900^c erhalten, während der für die beiden anderen Metalle gefundene Mittelwerth 146500^c ist. Der Unterschied ist beträchtlich, aber der erstere Werth ist jedenfalls wegen der Benutzung von unreinem Baryum zu niedrig ausgefallen; ferner ist die Aenderung, welche die Wärmetönung durch die fremden Körper im benutzten Metall erleidet, nach Versuchen mit ungleich reinem Metall ungemein gross. Ich glaube deshalb, dass man die Bildungswärme des Barythydrats getrost derjenigen des Kalk- und Strontianhydrats gleichsetzen kann, und ich werde also den für die beiden Metalle gefundenen Werth als für Baryum gültig annehmen und setze

$$(Ba, O, H^2O) = 146500^c.$$

Mit Hülfe dieser Grösse sind nun die in der folgenden Tabelle enthaltenen Werthe berechnet, insofern sie Reactionen betreffen, in welchen Baryum als Metall reagirt, doch habe ich der Vollständigkeit halber derselben eine Spalte hinzugeführt, wo dieselben Werthe unabhängig von dieser Annahme gegeben sind, indem ich dort für (Ba, O, H^2O) anstatt 146500^c ein x eingeführt habe, so dass nach einer späteren direkten Bestimmung die wahren Wärmetönungen leicht berechnet werden können.

3) Thermochemische Daten des Baryums.

a. Bildungswärme der Baryumverbindungen.

Reaction	Wärmetönung		Product	Lösungswärme des Products
(Ba, O)	124240[c]	x — 22260[c]	Ba O	+ 34520[c]
(Ba, O, H^2O)	146500	x	BaO_2H_2	+ 12260
(Ba O, H^2O)	22260	22260		
(Ba O^2H^2, 8 H^2O)	27470	27470	$BaO_2H_2 . 8H_2O$	— 15210
(Ba, O, Aq)	158760	x + 12260	Ba O Aq	
(Ba, S, Aq)	107670	x — 38830	Ba S O H_2 Aq	
(Ba, S^2, H^2, Aq)	124750	x — 21750	Ba S_2 H_2 Aq	
(Ba, Cl^2)	194740	x + 48240	Ba Cl_2	+ 2070
(Ba, Br^2)	169960	x + 23460	Ba Br_2	+ 4980
(Ba, Cl^2, 2 H^2O)	201740	x + 55240	Ba $Cl_2 . 2H_2O$	— 4930
(Ba Cl^2, 2 H^2O)	7000	7000		
(Ba, Br^2, 2 H^2O)	179070	x + 32570	Ba $Br_2 . 2H_2O$	— 4130
(Ba Br^2, 2 H^2O)	9110	9110		
(Ba, J^2, 7 H^2O)	151370	x + 4870	Ba $J_2 . 7H_2O$	— 6850
(Ba, Cl^2, Aq)	196810	x + 50310	Ba Cl_2 Aq	
(Ba, Br^2, Aq)	174940	x + 28440	Ba Br_2 Aq	
(Ba, J^2, Aq)	144520	x — 1980	Ba J_2 Aq	
(Ba, S, O^4)	338070	x + 191570	Ba SO_4	— 5580
(Ba, O^2, S O^2)	266990	x + 120490		
(Ba O, S O^3)	110590	110590		
(Ba, N^2, O^6)	226240	x + 79740	Ba N_2O_6	— 9400
(Ba, O^2, 2 N O^2)	230250	x + 83750		
(Ba, S^2, O^6, 2 H^2O)	404530	x + 258030	Ba $S_2O_6 . 2H_2O$	— 6930
(Ba, O^2, 2 SO^2, 2 H^2O)	262370	x + 115870		
(Ba, Cl^2, O^6, 6 H^2O)	177570	x + 30070	Ba $Cl_2O_6 . 6H_2O$	— 11230
(Ba, C, O^3)	283420	x + 136920	Ba CO_3	
(Ba, O^2, C O)	254420	x + 107920		
(Ba, O, C O^2)	186460	x + 30960		
(Ba O, C O^2)	62220	62220		

b. Neutralisationswärme des Barythydrats in wässriger Lösung.

Q	(Ba O^2 H^2 Aq, Q)
H_2SO_4 Aq	36900c
H_2Cl_2 Aq	27780
H_2Br_2 Aq	27780
H_2J_2 Aq	27780
2 H N O_3 Aq	28260
$H_2S_2O_6$ Aq	27760
2 H Cl O_3 Aq	28050
2 . C_2H_5 . SO_4 H Aq	27560
2 $C_2H_4O_2$ Aq	26900
CO_2 Aq	21820
2 H_2S Aq	15750
H_2S Aq	7970
2 H_3PO_2 Aq	30930
As_2O_3 Aq	14020

Das Sulfat und Carbonat werden bei der Reaction als unlösliche Salze ausgeschieden; die übrigen Salze bleiben in der Lösung. Die Wassermenge, Aq, beträgt für jede der Flüssigkeiten 400 Molecüle.

IX.

Mangan.

1) Zersetzung von Chlorwasserstoffsäure durch Mangan. Das für die Untersuchung benutzte Metall war sehr rein; es enthielt nur 0,6 Procent Silicium und eine Spur von Eisen; es war äusserst spröde und hatte eine reine metallische Oberfläche. Das Metall wurde im Diamantmörser zu einem groben Pulver zerschlagen und in diesem Zustande in Chlorwasserstoff-

säure gelöst. In drei Versuchen wurden etwa 9 Grm. Metall gelöst. Die Chlorwasserstoffsäure hatte die Concentration $HCl + 50\,H_2O$; in jedem Versuche wurden 1248,7 Grm. oder $\frac{1}{8}$ Molecül Säure verwendet. Die specifische Wärme dieser Lösung beträgt nach meinen Versuchen (Band I, Seite 46) 0,932, und ist daher der calorimetrische Werth dieses Gewichts der Säure $1248{,}7 \times 0{,}932 = 1164$ Grm. Wasser. Die Säure befand sich in einem Platinkolben von etwa $1\frac{1}{2}$ Liter Inhalt; der calorimetrische Werth desselben mit Zubehör betrug 16 Grm., und ist der ganze Wasserwerth demnach 1180 Grm. Die speciellen Beobachtungen sind unten zusammengestellt; es bezeichnet wie vorher

T die Temperatur der Luft,
t_a und t_b diejenige der Säure vor und nach der Reaction,
a das Gewicht des gelösten Metalls,
R die Wärmetönung für ein Molecül der gebildeten Verbindung berechnet.

$(Mn : H^2\,Cl^2\,Aq^{100})$

No.	T	t_a	t_b	a	R
2136	19,0°	17,905°	20,190°	2,990gr	49600c
2137	19,5	17,675	19,865	2,860	49690
2138	19,4	17,710	20,095	3,135	49370

Die Berechnung von R geschieht wie gewöhnlich nach der Formel

$$R = (t_b - t_a)\,P.\frac{A}{a},$$

in welcher A ein Atom Mangan oder 55 Grm., P den Wasserwerth des ganzen Apparates oder hier 1180 Grm. bezeichnet. Der Mittelwerth ist 49560c, zu welchem noch 220c addirt werden müssen, als diejenige Wärmemenge, welche in dem mit dem Wasserstoff fortgeführten Wasserdampf enthalten ist (vergl. Seite 225); der richtige Werth ist demnach 49780c. Wird zu diesem Werth die Wärmetönung der Bildung von zwei Molecülen Chlorwasserstoffsäure in der benutzten Concentration oder

$$2\,(H, Cl, 50\,H^2O) = 78220^c$$

hinzugefügt, so erhält man als Bildungswärme des Manganchlorürs in wässriger Lösung

$$(Mn, Cl^2, Aq) = 128000^c.$$

Die Bildungswärme des wasserfreien Chlorürs folgt nun aus diesem Werthe und der Lösungswärme des Chlorürs. Letztere ist durch die Versuche No. 1847—48 bestimmt worden. Das für die Lösung des wasserfreien Manganchlorürs benutzte Wasser enthielt keinen freien Sauerstoff, und das Manganchlorür, welches durch Zersetzung von Mangancarbonat mit Salmiak grossblättrig und krystallinisch dargestellt war, löste sich klar in Wasser. Die Lösungswärme ergab sich zu 16010^c, und folglich wird die Bildungswärme des wasserfreien Manganchlorürs

$$(Mn, Cl^2) = (Mn, Cl^2, Aq) - (Mn\,Cl^2, Aq) = 111990^c.$$

2) Berechnung der Bildungswärme der Oxyde des Mangans. Aus der Bildungswärme des Manganchlorürs in wässrigen Lösungen und andern schon bekannten Werthen folgt diejenige des Manganoxydulhydrats in folgender Weise:

x				
78640	(Mn, O, H^2O)		(Mn, Cl^2, Aq)	128000^c
22950	(H^2, Cl^2, Aq)	$=$	(H^2, O)	68360
	$(Mn\,O^2H^2, 2\,HCl\,Aq)$			

Die linke Seite enthält die Wärmetönung bei der Bildung des Manganchlorürs und des Wassers durch Oxydation des Mangans, Chlorirung des Wasserstoffs und Neutralisation des Manganoxydulhydrats mit Chlorwasserstoffsäure; die rechte Seite der Gleichung führt zu demselben Resultate, hier verbinden die Körper sich aber direkt, Mangan mit Chlor, und Wasserstoff mit Sauerstoff. Die Gleichheit der Wärmetönung für beide Gruppen von Reactionen führt dann zur Wärmetönung der Reaction (Mn, O, H^2O), wenn die anderen Glieder bekannt sind. Die Wärmetönung der übrigen vier Reactionen ist durch die nebenstehenden Zahlen angegeben und folglich wird

$$(Mn, O, H^2O) = 94770^c.$$

Nun habe ich für die Wärmetönung bei der Oxydation dieses Hydrats zu Manganhyperoxydhydrat (Band II, Seite 462)

$$(Mn\,O^2H^2, O) = 21560^c$$

gefunden; folglich wird die Bildungswärme des Hyperoxydhydrats:

$$(Mn, O^2, H^2O) = 116330^c.$$

Ferner habe ich (ebendaselbst Seite 459) gefunden, dass die Oxydation von Manganoxydulhydrat in alkalischer Lösung unter Bildung von übermangansaurem Kali von einer Wärmeentwicklung begleitet ist, und zwar ist

$$(2\,Mn\,O^2\,H^2, O^5, 2\,K\,O\,H\,Aq) = 14760^c.$$

Da die Neutralisationswärme der Uebermangansäure jedenfalls grösser als 14760^c ist, so folgt, dass die Oxydation von Manganoxydulhydrat zu freier Uebermangansäure in wässriger Lösung, aber ohne Mitwirkung eines Alkalis, von einer Wärmeabsorption begleitet sein wird. Setzen wir die Neutralisationswärme der Säure gleich derjenigen der meisten Säuren oder gleich 27500^c, so wird

$$(2\,Mn\,O^2\,H^2, O^5, Aq) = -12740^c.$$

Wird zu obigem Werthe, 14760^c, die Bildungswärme zweier Molecüle Manganoxydulhydrats oder $2 . 94770^c$ addirt, so folgt

$$(Mn^2, O^7, 2\,K\,O\,H\,Aq) = 204300^c.$$

Die Wärmetönung der Bildung des Kaliumpermanganats aus seinen Elementen folgt aus der Formel:

$$\begin{array}{r|l} x & (Mn^2, O^8, K^2) \\ -20790^c & (Mn^2\,O^8\,H^2, Aq) \end{array} \Bigg\} = \left\{ \begin{array}{l|l} (K^2, O, Aq) & 164560^c \\ (Mn^2, O^7, 2\,K\,O\,H\,Aq) & 204300 \end{array} \right.$$

und wird also

$$(Mn^2, O^8, K^2) = 389650^c.$$

In ähnlicher Weise werden die übrigen thermochemischen Daten des Mangans berechnet; die wichtigsten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

3) Thermochemische Daten des Mangans.

Reaction	Wärmetönung	Product	Lösungswärme des Products
(Mn, Cl^2)	111990^c	$Mn\,Cl_2$	16010^c
$(Mn, Cl^2, 4\,H^2O)$	126460	$Mn\,Cl_2 . 4\,H_2O$	1540
$(Mn\,Cl^2, 4\,H^2O)$	14470		
(Mn, O, H^2O)	94770	$Mn\,O_2\,H_2$	
(Mn, O^2, H^2O)	116330	$Mn\,O_2 . H_2O$	

Reaction	Wärmetönung	Product	Lösungswärme des Products
$(Mn O^2 H^2, O)$	21560^c	$Mn O_2 . H_2 O$	
(Mn^2, O^3, K^2)	389650	$K_2 Mn_2 O_8$	—20790^c
$(Mn, O^2, S O^2)$	178790	$Mn S O_4$	+13790
$(Mn, O^2, S O^2, H^2 O)$	184760	$Mn S O_4 . H_2 O$	7820
$(Mn S O_4, H^2 O)$	5970		
$(Mn, O^2, S O^2, 5 H^2 O)$	192540	$Mn S O_4 . 5 H_2 O$	40
$(Mn S O^4, K^2 S O^4)$	990	$K_2 Mn (S O_4)_2$	6380
$(K_2 Mn (S O^4)^2, 4 H^2 O)$	12820	$K_2 Mn (SO_4)_2 . 4 H_2 O$	— 6430
$(Mn, O^2, 2 S O^2, 6 H^2 O)$	188600	$Mn S_2 O_6 . 6 H_2 O$	— 1930
$(Mn, O^2, 2 N O^2, 6 H^2 O)$	157700	$Mn N_2 O_6 . 6 H_2 O$	— 6150
(Mn, C, O^3)	210840	$Mn C O_3$	
$(Mn, O^2, C O)$	181840		
$(Mn, O, C O^2)$	113880		
$(Mn O^2 H^2, C O^2)$	19110	$Mn CO_3$ und $H_2 O$	
$(Mn, S, x H^2 O)$	46400	$Mn S . x H_2 O$	
$(Mn O^2 H^2, H^2 S Aq)$	10700		
$(K^2 Mn^2 O^8 : 6 H N O^3 Aq)$	58630	$3 Mn N_2 O_6 Aq + O_5$	
$(K^2 Mn^2 O^8 Aq : 3 H^2 S O Aq)$	69480	$3 Mn S O_4 Aq + O_5$	
$(Mn O^2 H^2 : H^2 S O^4 Aq)$	4920	$Mn S O_4 Aq + O$	
$(Mn O^2 H^2 : 4 H Cl Aq)$	−8870	$Mn Cl_2 Aq + Cl_2$	
(Mn, Cl^2, Aq)	128000	$Mn Cl_2 Aq$	
(Mn, Br^2, Aq)	106120	$Mn Br_2 Aq$	
(Mn, J^2, Aq)	75700	$Mn J_2 Aq$	
$(Mn, O, S O^3 Aq)$	121250	$Mn S O_4 Aq$	
$(Mn, O, N^2 O^5 Aq)$	117720	$Mn N_2 O_6 Aq$	
$(Mn : H^2 S O^4 Aq)$	52890	$Mn S O_4 Aq + H_2$	
$(Mn : H^2 Cl^2 Aq)$	49370	$Mn Cl_2 Aq + H_2$	
$(Mn O^2 H^2, H^2 S O^4 Aq)$	26480	Neutralisation	
$(Mn O^2 H^2, 2 H N O^3 Aq)$	22950		
$(Mn O^2 H^2, 2 H Cl Aq)$	22950		
$(Mn O^2 H^2, H^2 S^2 O^6 Aq)$	22780		

X.
Zink.

1) Zersetzung von Chlorwasserstoffsäure durch Zink. Die Concentration der Säure, die Menge derselben und die benutzten Apparate waren ganz die nämlichen wie in den entsprechenden Versuchen No. 2136—38 mit Mangan. In jedem Versuch wurde demnach 1248,7 Grm. Chlorwasserstoffsäure von der Concentration $HCl + 50\,H_2O$ benutzt; auch die Formel zur Berechnung der Versuche ist dieselbe wie dort:

$$R = (t_c - t_a)\,A\,\frac{1180}{a};$$

indem wie oben A das Atomgewicht des Zinks (Zn = 65), a das Gewicht des gelösten Metalls und 1180 Grm. den calorimetrischen Werth des ganzen Apparats bezeichnet. Das Zink wurde in Plattenform benutzt; das Gewicht des gelösten Metalls durch Wägung vor und nach dem Versuche bestimmt, vergl. Artikel Aluminium, Seite 237. Um die Reaction zu beschleunigen, war der Chlorwasserstoffsäure $\frac{1}{1000}$ Mol. Platinchlorid zugesetzt. Die Versuche sind die folgenden:

$(Zn : H^2\,Cl^2\,Aq^{100})$

No.	T	t_a	t_b	a	R
2139	18,5°	17,030°	20,080°	6,82gr	34300c
2140	18,6	17,075	20,045	6,59	34570
2141	19,0	17,365	20,645	7,39	34040
2142	19,0	17,240	20,650	7,54	34690

Der Mittelwerth dieser Versuche ist 34400c; aus demselben findet man nun in der beim Mangan Seite 268 besprochenen Weise die Wärmetönung für die Reaction von Zink auf eine 200 Mol. Wasser enthaltende Chlorwasserstoffsäure, nämlich

$$(Zn : 2\,HCl\,Aq) = 34200^c$$

nur wenn man zu diesem Werthe die Bildungswärme zweier Molecüle Chlorwasserstoffsäure, oder 2 . 39320^c, addirt, so folgt für die Bildungswärme des Zinkchlorids in wässriger Lösung

$$(Zn, Cl^2, Aq) = 112840^c.$$

Die Lösungswärme des wasserfreien Chlorids ist 15630^c (Versuch No. 1831—32); wird dieser Werth von dem vorhergehenden abgezogen, so ergiebt sich für die Bildungswärme des wasserfreien Zinkchlorids

$$(Zn, Cl^2) = 97210^c.$$

2) Aeltere Untersuchungen. Die älteren Angaben über die Bildungswärme des Zinkchlorids stimmen recht gut mit meinen Resultaten überein. Freilich giebt Andrews (Pogg. Ann. 75, 244) für das wasserfreie Zinkchlorid den Werth 101020^c; diese Angabe beruht aber auf einem Irrthum. In den Versuchen Andrews' wurde nicht wasserfreies Chlorid, sondern eine Lösung desselben dargestellt, und zwar durch Einwirkung von Chlor auf Zink und Wasser, und diese Wärmetönung wurde ganz übereinstimmend mit meinen Resultaten gefunden, nämlich

Andrews	112520^c
Thomsen	112840.

Andrews hat aber die Lösungswärme des wasserfreien Zinkchlorids unrichtig bestimmt, nämlich zu 11500^c anstatt 15630^c, wahrscheinlich weil sein Chlorid nicht wasserfrei gewesen ist, und durch Subtraction dieses fehlerhaften Werthes von obiger Zahl wird seine Bestimmung für die Bildungswärme des wasserfreien Chlorids um 4130^c zu hoch.

Auch Hess sowie Favre und Silbermann haben mit Zink gearbeitet. Als Wärmetönung bei der Lösung des Metalls in Chlorwasserstoffsäure fanden

Hess	34960^c	Pogg. Ann. 56, 601
Favre und Silbermann	32750	Ann. chim. phys. [3]
	33890	37, 445,

während ich 34200^c gefunden habe; indessen haben die genannten Forscher nicht die Concentration der Säure angegeben. Für die Lösung von Zink in Schwefelsäure nach der Correction für die Concentration der Säure fanden

Hess 39722^c Pogg. Ann. 56, 598,
Favre u. Silbermann 36910 Ann. chim. phys. [3] 37, 441,

während diese Grösse, aus meinen oben besprochenen Versuchen berechnet, 37730^c wird. Grosse Verschiedenheiten finden demnach nur in der Lösungswärme des wasserfreien Chlorids statt.

3) Bildungswärme des Zinkoxyds und anderer Verbindungen. Aus der für die Bildung von Zinkchlorid in wässriger Lösung gefundenen Wärmetönung findet man in gewöhnlicher Weise die Bildungswärme des Oxydhydrats. Man hat nämlich

$$\left.\begin{matrix} x & (Zn, O, H^2O) \\ 78640^c & (H^2, Cl^2, Aq) \\ 19880 & (Zn\,O^2H^2, 2\,H\,Cl\,Aq) \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} (Zn, Cl^2, Aq) & 112840^c \\ (H^2, O) & 68360, \end{matrix}\right.$$

und für x oder den gesuchten Werth erhält man

$$x = (Zn, O, H^2O) = 82680^c.$$

Die Bildungswärme des wasserfreien Zinkoxyds lässt sich in folgender Weise berechnen. Die Wärmetönung beim Lösen von wasserfreiem Oxyd in $H_2SO_4 + 25\,H_2O$ fand Marignac (Arch. ph. nat. 42, 209) gleich 21380^c, was für die Säure mit 200 Mol. Wasser 20820^c giebt. Wird diese Zahl von dem obigen Werthe für die Bildung des Sulfats in wässriger Lösung 106090 abgezogen, so resultirt 85270^c als die Bildungswärme des wasserfreien Zinkoxyds. Ferner haben Favre und Silbermann (Ann. chim. phys. [3] 37, 446) für die Lösungswärme desselben Oxyds in Chlorwasserstoffsäure 16770^c gefunden; aus dieser Grösse und der von mir bestimmten Bildungswärme des Chlorids in wässriger Lösung, 112840^c, des Wassers und der Chlorwasserstoffsäure berechnet sich in bekannter Art für das Zinkoxyd der Werth 85790^c. Auch ist der Werth direkt durch Verbrennung von Zink in Sauerstoff von Andrews (Pogg. Ann. 75, 244) zu 85860^c und von Dulong (ibidem 45, 641) zu 84800^c bestimmt worden, und man kann demnach wohl ohne merklichen Fehler den Mittelwerth von 85270, 85790, 85860 und 84800^c, d. h.

$$(Zn, O) = 85430^c$$

für die Bildungswärme des wasserfreien Zinkoxyds setzen, während wir oben

$$(Zn, O, H^2O) = 82680^c$$

für die Bildungswärme des Hydrats gefunden haben. Der Uebergang vom Hydrat zum Anhydrid des Zinkoxyds ist demnach von einer Wärmeentwicklung von 2750^c begleitet. Dieses stimmt gut mit dem Charakter des wasserfreien Oxyds überein, welches bedeutend stärker den Einwirkungen der Säuren widersteht. Aehnliche Wärmeentwicklung beim Uebergang in den Anhydridzustand findet man bei mehreren Oxyden, besonders auffallend beim Chromoxyd. Aus dieser Wärmeentwicklung folgt, dass, im Gegensatz zu dem Verhalten der Oxyde des Baryums, Strontiums und Calciums, das wasserfreie Zinkoxyd beim Auflösen in Säuren eine geringere Wärmemenge giebt als das Zinkoxydhydrat.

Aus den hier mitgetheilten Fundamentalwerthen, sowie der Neutralisationswärme verschiedener Salze, deren Lösungswärme, der Bildungswärme der Säuren u. s. w., findet man in gewöhnlicher Weise die in folgender Tabelle enthaltenen Werthe.

4) Thermochemische Daten des Zinks.

Reaction	Wärmetönung	Product	Lösungswärme des Products
(Zn, Cl^2)	97210^c	$ZnCl_2$	15630^c
(Zn, Br^2)	75930	$ZnBr_2$	15030
(Zn, J^2)	49230	ZnJ_2	11310
(Zn, O)	85430	ZnO	
(Zn, O, H^2O)	82680	ZnO_2H_2	
(Zn, O^2, SO^2)	158990	$ZnSO_4$	18430
(Zn, O^2, SO^2, H^2O)	167470	$ZnSO_4 . H_2O$	9950
$(Zn, O^2, SO^2, 7H^2O)$	181680	$ZnSO_4 . 7H_2O$	— 4260
$(ZnSO^4, K^2SO^4)$	4145	$ZnK_2(SO_4)_2$	7910
$(ZnSO^4, K^2SO^4, 6H^2O)$	23950	$ZnK_2(SO_4)_2 . 6H_2O$	—11900
$(Zn, O^2, 2SO^2, 6H^2O)$	173850	$ZnS_2O_6 . 6H_2O$	— 2420
$(Zn, O^2, 2NO^2, 6H^2O)$	142180	$ZnN_2O_6 . 6H_2O$	— 5840

Reaction	Wärmetönung	Product	Lösungswärme des Products
$(Zn, S, x H^2 O)$	41580c	$Zn S . x H_2 O$	
$(Zn O^2 H^2, H^2 S Aq)$	17960		
$(Zn, O, S O^3 Aq)$	106090	$Zn S O_4 Aq$	
$(Zn, O, N^2 O^5 Aq)$	102510	$Zn N_2 O_6 Aq$	
(Zn, Cl^2, Aq)	112840	$Zn Cl_2 Aq$	
(Zn, Br^2, Aq)	90960	$Zn Br_2 Aq$	
(Zn, J^2, Aq)	60540	$Zn J_2 Aq$	
$(Zn : S O^3 Aq)$	37730	$Zn S O_4 Aq + H_2$	
$(Zn : 2 H Cl Aq)$	34210	$Zn Cl_2 Aq + H_2$	
$(Zn O^2 H^2, S O^3 Aq)$	23410	Neutralisation	
$(Zn O^2 H^2, N^2 O^5 Aq)$	19830		
$(Zn O^2 H^2, H^2 Cl^2 Aq)$	19880		
$(Zn O^2 H^2, 2 C^2 H^4 O^2 Aq)$	18030		

XI.

Kadmium.

1) Zersetzung von Chlorwasserstoffsäure durch Kadmium. Kadmium wurde ganz in derselben Weise wie die eben besprochenen Metalle untersucht. Das Metall löst sich etwas schwieriger in Chlorwasserstoffsäure als Zink, und in dem zweiten der folgenden Versuche habe ich deshalb eine Säure von stärkerer Concentration als die eben besprochene benutzt. Die Lösung des Metalls geschah in einer etwa 600 Cubikcentimeter fassenden Platinhohlkugel, deren calorimetrischer Werth mit Zubehör 13 Grm. Wasser gleich war. Dieselbe enthielt 500 Grm. Säure, welche im ersten Versuche die Concentration $H Cl + 50 H_2 O$, im zweiten $H Cl + 25 H_2 O$ hatte. Die specifische Wärme der ersten Säure ist nach meinen Untersuchungen 0,932 (Band I, Seite 46), diejenige der zweiten 0,878, und die 500 Grm. Säure entsprechen

demnach 466 und 439 Grm. Wasser. Der calorimetrische Werth des ganzen Apparats ist somit im Versuch No. 2143 479 Grm., im Versuch No. 2144 dagegen 452 Grm. und durch P in der Berechnungsformel bezeichnet. Das Atomgewicht des Kadmiums ist 112, und bezeichnet man das im Versuch gelöste Gewicht Metall mit a, so wird die Berechnungsformel

$$R = (t_b - t_c) . P . \frac{112}{a}.$$

Das Metall wurde in Plattenform angewendet, und das Gewicht vor und nach der Reaction bestimmt (vgl. Seite 237). Die Beobachtungen sind die folgenden:

$(Cd : H^2 Cl^2 Aq)$

No.	T	t_a	t_b	P	a	R
2143	18,6°	18,150°	19,000°	479gr	2,57gr	17744c
2144	18,3	17,435	18,925	452 .	4,12	18310

Zwei Molecüle der Säure $HCl + 50 H_2O$, mit $150 H_2O$ verdünnt, entwickeln für je zwei Molecüle derselben 420c, während zwei Molecüle der Säure $HCl + 25 H_2O$, mit $175 H_2O$ verdünnt, 850c entwickeln, und müssen diese Grössen von jenen abgezogen werden, um die der Reaction der 200 Mol. Wasser enthaltenden Säure entsprechende Wärmetönung angenähert zu erhalten; ferner muss beiden Werthen für die mit dem Wasserstoff im Wasserdampf fortgeführten Wärmemenge, wie vorher besprochen, 220c addirt werden, und demnach wird

No. 2143 $17744 - 420 + 220 = 17544^c$
„ 2144 $18310 - 850 + 220 = 17680.$

Für die gesuchte Reaction findet man dann

$$(Cd : H^2 Cl^2 Aq) = 17610^c.$$

Wird zu diesem Werthe die Bildungswärme der Chlorwasserstoffsäure oder 78640c hinzu addirt, so erhalten wir für die Bildung von Chlorkadmium in wässriger Lösung

$$(Cd , Cl^2 , Aq) = 96250^c.$$

Die Lösungswärme des wasserfreien Chlorids ist 3010^c (Versuch No. 1837—38). Zieht man diesen Werth von 96250^c ab, so erhält man die Wärmetönung bei der Bildung des wasserfreien Kadmiumchlorids

$$(Cd, Cl^2) = 93240^c,$$

dieselbe ist nur um 4000^c kleiner als diejenige des Zinkchlorids; während die Bildungswärme des gelösten Kadmiumchlorids um 16590^c kleiner als die entsprechende des Zinkchlorids ist.

2) Die Bildungswärme des Kadmiumoxydhydrats wird nun ganz wie der entsprechende Werth für Zink, Mangan, Magnesium u. s. w. berechnet. Da das Kadmiumoxydhydrat bei der Neutralisation mit Chlorwasserstoffsäure in wässriger Lösung 20290^c entwickelt, so wird

$$(Cd, O, H^2O) = 65680^c.$$

Die Oxydationswärme des Kadmiums ist schon früher von Ditte (Compt. rend. 72, 762) untersucht worden. Dieser Forscher gelangte zur Zahl 30460^c, während ich 65680^c als Bildungswärme des Oxyds gefunden habe. Die Ursache dieses enormen Unterschiedes ist theils in der von Ditte benutzten Methode, theils in seinem Apparate zu suchen. Das Kadmium wurde nämlich durch concentrirte Jodsäure oxydirt; die Methode erfordert demnach zunächst genaue Kenntniss der Bildungswärme dieses Körpers, und hier ist der erste Fehler zu suchen. Die Bildungswärme der Jodsäure bestimmte Ditte (Ann. chim. phys. [4] 21, 52) aus der Reaction desselben auf amorphen Phosphor, indem er sich auf die von Favre bestimmte Oxydationswärme des amorphen Phosphors stützte, doch ist diese erstens variabel, je nach der Temperatur, auf welche der Phosphor erwärmt worden ist, zweitens ist die von Favre gemachte Messung ziemlich ungenau. So fand Ditte für die Bildungswärme des Jodsäureanhydrids 27920^c, während ich (Band II, Seite 158) 45030^c gefunden habe. Wäre dieses aber der einzige Irrthum, dann müsste die gefundene Oxydationswärme des Kadmiums nur um $\frac{1}{8}$ der Differenz dieser Grössen oder um 3420^c von der von mir gefundenen Zahl abweichen; die Abweichung ist indessen zehnmal so gross. Die Benutzung der Jodsäure zur Oxydation erfordert aber zweitens

genaue Kenntniss des stattfindenden chemischen Processes, welcher besonders bei den kleinen Quantitäten, mit welchen Ditte gearbeitet hat, sich nicht leicht controliren lässt. Möglicherweise trägt auch das benutzte Quecksilbercalorimeter seinen Theil zu der Ungenauigkeit bei; dass aber die von Ditte gefundene Zahl 30460 durchaus unrichtig ist, geht schon daraus hervor, dass das Kadmium ein wasserzersetzendes Metall ist, d. h. es löst sich in verdünnten Säuren unter Wasserstoffentwicklung; eine Berührung des in einer verdünnten Säure liegenden Kadmiums mit einem Platinspatel ist hinreichend, um die Wasserstoffentwicklung bei gewöhnlicher Temperatur zu beobachten.

3) Neutralisationswärme des Kadmiumoxyds für Brom- und Jodwasserstoffsäure. Meine Untersuchungen über die Neutralisationswärme der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure (Band I, Seite 150 ff.) haben dargethan, dass diese drei Säuren mit Natronhydrat in wässriger Lösung gleich grosse Neutralisationswärme zeigen. Zu einem gleichen Resultate führten Versuche mit Baryt, Magnesia, Zinkoxyd und Kupferoxyd; auch diese Basen besitzen, wie aus den unten folgenden Versuchen hervorgeht, eine so übereinstimmende Wärmeentwicklung bei der Neutralisation mit den genannten Säuren, dass man sie als gleich gross ansehen darf. Da aber das Kadmiumoxyd in chemischer Beziehung ziemlich weit von den Basen der Magnesiareihe abweicht, so war es nothwendig, dasselbe einer besonderen Untersuchung zu unterwerfen, und dieselbe hat auch einen beträchtlichen Unterschied dargethan.

Lösungen von Kadmiumbromid und Kadmiumjodid von der Concentration, $CdBr_2 + 400\,H_2O$ und $CdJ_2 + 400\,H_2O$, wurden mit einer äquivalenten Menge einer Natronlösung von der Concentration $NaOH + 200\,H_2O$ niedergeschlagen, und die Wärmetönung gemessen. Die Versuche wurden im Mischungscalorimeter durchgeführt, dessen Wasserwerth p gleich 8 Gramm ist. In jedem Versuche wurde $\frac{1}{16}$ Molecül der Salze und $\frac{1}{8}$ Molecül Natronhydrat benutzt, und die Berechnungsformel wird alsdann

$$R = (t_c - t_a)\,450 + (t_c - t_b)\,458.$$

Die Natronlösung befand sich im oberen Behälter.

(M Aq, 2 Na O H Aq)

No.	M	T	t_a	t_b	t_c	R
2145	$CdBr_2$	18,4°	18,625°	17,362°	18,400°	5994c
2146			18,595	17,575	18,485	5877
2147	CdJ_2	18,3	18,632	17,962	18,510	3138
2148			18,620	17,962	18,505	3150

Wenn nun diese Werthe von der auf zwei Molecüle Natronhydrat bezogenen Neutralisationswärme der Brom- und Jodwasserstoffsäure, resp. 27496c und 27352c (Band I, Seite 141 ff.), abgezogen werden, so folgt diejenige des Kadmiumoxydhydrats; für Chlorwasserstoffsäure und Kadmiumoxydhydrat fanden wir 20295c (Band I, Seite 348); folglich ist:

$$(Cd O^2 H^2, 2 H Cl Aq) = 20295^c$$
$$(Cd O^2 H^2, 2 H Br Aq) = 21561$$
$$(Cd O^2 H^2, 2 H J Aq) = 24208.$$

Aus diesen Zahlen folgt, dass Kadmiumoxyd ein von den Oxyden der Magnesiagruppe abweichendes Verhalten zeigt; für diese ist die Neutralisationswärme gleich gross für die drei Wasserstoffsäuren; Kadmiumoxyd dagegen giebt mit Jodwasserstoffsäure eine grössere Neutralisationswärme als mit Bromwasserstoffsäure, und mit dieser eine grössere als mit der Chlorwasserstoffsäure.

Da diese Beobachtung von grosser Bedeutung für die Feststellung des chemischen Charakters des Kadmiums ist, so habe ich es für zweckmässig erachtet, dieselbe durch eine andere Reihe von Versuchen ausser Zweifel zu setzen.

4) Zersetzung von Chlor-, Brom- und Jodbaryum durch Schwefelsäure und durch Kadmiumsulfat. Die Untersuchung über die Wärmetönung bei der Zersetzung der Baryumhaloidverbindungen durch Schwefelsäure und durch Kadmiumsulfat wurde mit dem Mischungscalorimeter durchgeführt; sämmtliche Lösungen enthielten auf ein Molecül des gelösten Körpers 200 Mol. Wasser, also z. B. $BaCl_2 . 200 H_2O$, $H_2SO_4 . 200 H_2O$ u. s. w. In jedem Versuche wurde $\frac{1}{8}$ Molecül eines jeden Körpers benutzt.

und, da der Wasserwerth des Calorimeters 8 Grm. beträgt, so wird die Wärmetönung auf ein Molecül berechnet,

$$R = 8\,[458\,(t_c - t_b) + 450\,(t_c - t_a)].$$

Die Versuche mit Schwefelsäure gaben folgende Resultate.

$(Ba\,Q^2\,Aq\,,\,H^2\,S\,O^4\,Aq)$

No.	$Ba\,Q_2$	t_a	t_b	t_c	R
2149	$BaCl_2$	18,785°	18,562°	19,995°	9602°
2150		18,855	18,540	20,022	9627
2151	$BaBr_2$	18,777	18,328	19,860	9588
2152		18,707	18,295	19,805	9484
2153	BaJ_2	18,515	18,400	19,770	9541
2154		18,480	18,310	19,710	9558

Folglich ist die Zersetzungswärme für die drei Processe

für	$BaCl_2$	9613°
	$BaBr_2$	9536
	BaJ_2	9550

. . . . . (1)

Der grösste Unterschied beträgt nur 77°, und daraus folgt dann, das Barythydrat in wässriger Lösung eine gleich grosse Neutralisationswärme für Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure besitzt. Die entsprechenden Versuche über die Zersetzung der Haloidverbindungen des Baryums durch Kadmiumsulfat führten zu den folgenden Werthen:

$(Ba\,Q^2\,Aq\,,\,Cd\,S\,O^4\,Aq)$

No.	$Ba\,Q_2$	t_a	t_b	t_c	R
2155	$BaCl_2$	19,125°	18,488°	19,590°	5715°
2156		19,240	18,200	19,505	5735
2157	$BaBr_2$	19,035	18,880	19,900	6855
2158		19,057	17,960	19,455	6913
2159	BaJ_2	19,290	18,988	20,465	9642
2160		19,585	19,835	21,030	9581

d. h. für	$BaCl_2$	5725°
	$BaBr_2$	6884
	BaJ_2	9611

. . . . . (2)

Der Unterschied zwischen den entsprechenden Werthen der ersten und der zweiten Versuchsgruppe ist nun gleich dem Unterschiede zwischen der Neutralisationswärme des Kadmiumoxyds einerseits auf Schwefelsäure, andererseits auf die drei Wasserstoffsäuren bezogen. Wird nun zu diesem Unterschiede die oben Seite 280 gefundene Neutralisationswärme des Kadmiumoxyds für die drei Säuren addirt, so folgt die Neutralisationswärme des Kadmiumoxyds für Schwefelsäure. Diese Berechnung ist in der folgenden Tabelle enthalten:

$H_2 Q_2$ =	$H_2 Cl_2$	$H_2 Br_2$	$H_2 J_2$
(1)	9613^c	9536^c	9550^c
(2)	5725	6884	9611
(1) — (2)	3888^c	2652^c	— 61^c
($Cd O^2 H^2$, $H_2 Q^2$ Aq)	20295	21561	24208
($Cd O^2 H^2$, $H^2 S O^4$ Aq)	24183^c	24213^c	24147^c

Die drei letzten Werthe, welche also der Neutralisationswärme des Kadmiumoxydhydrats für Schwefelsäure entsprechen sollen, sind gleich gross, woraus dann die Genauigkeit der Seite 280 gefundenen Neutralisationswärme des Kadmiumoxyds bewiesen ist, gleichzeitig aber auch zweifellos festgestellt wird, dass diese Basis mit den drei Wasserstoffsäuren eine ungleich grosse Neutralisationswärme hat.

Der Mittelwerth der drei für die Neutralisation mit Schwefelsäure gefundenen Werthe ist 24181^c; derselbe stimmt völlig mit dem Band I, Seite 342 aus der Zersetzung des Kadmiumsulfats durch Kalilösung gefundenen Werthe 24222^c überein; dagegen gab dort die Zersetzung desselben Salzes durch Barythydrat den Werth 23824^c. Ich hielt dort den letzten Werth für den genauesten; die vorliegende Untersuchung zeigt aber, dass der erstere demselben vorzuziehen ist.

5) Zersetzung von Chlor-, Brom- und Jodbarium durch Zink-, Kupfer- und Magnesiumsulfat. Die fol

genden Versuche sind ganz wie die vorhergehenden durchgeführt; die Concentration der Flüssigkeiten war also dieselbe wie dort, 200 Mol. Wasser auf 1 Mol. Salz, und zu jedem Versuche wurde $\frac{1}{8}$ Molecül benutzt; die Berechnung geschieht demnach auch durch dieselbe Formel.

$$(Ba\,Q^2\,Aq\,,\,M\,S\,O^4\,Aq)$$

No.	Q^2	M	t_a	t_b	t_c	R
2161	Cl^2	Zn	18,748°	18,480°	19,395°	5686c
2162	Br^2	Zn	19,147	18,955	19,845	5773
2163	J^2	Zn	18,857	19,050	19,745	5746
2164	Cl^2	Cu	19,500	19,490	20,290	5775
2165	Br^2	Cu	18,447	18,545	19,300	5837
2166	Br^2	Cu	18,600	18,470	19,340	5851
2167	Cl^2	Mg	19,995	19,440	20,500	5706
2168	J^2	Mg	19,035	18,665	19,625	5642

Die Versuche zeigen, dass die Wärmetönung fast dieselbe wird, wenn man Zinksulfat mit Chlor-, mit Brom- oder mit Jodbaryum zersetzt; darnach entwickeln die drei Wasserstoffsäuren mit Zinkoxyd eine gleich grosse Neutralisationswärme. Zu einem ähnlichen Resultate führen die Versuche mit Kupfersulfat und Magnesiumsulfat. Vorher haben wir ein ähnliches Verhalten für Natron- und Barythydrat nachgewiesen, und man darf also mit Sicherheit den Schluss ziehen, dass Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure eine gleich grosse Neutralisationswärme geben, wenn die Basis den Alkalien, den alkalischen Erden und den Oxyden der Magnesiareihe angehört; während sie selbstverständlich für verschiedene Basen ungleich gross sein kann.

Da nun Kadmiumoxyd eine entschieden grössere Neutralisationswärme für Jod- als für Bromwasserstoffsäure und eine grössere für letztere als für Chlorwasserstoffsäure zeigt, so folgt, dass Kadmiumoxyd, seinem thermischen Verhalten zufolge, sich scharf von den Basen der Magnesiagruppe absondert, was auch mit dem chemischen Verhalten desselben, besonders der Zusammensetzung seiner Salze, übereinstimmt.

Wir werden später sehen, dass Kadmium sich näher an die schweren Metalle wie Blei und Quecksilber anschliesst.

6) Bildungswärme der Haloidverbindungen des Kadmiums. Aus der Seite 280 gefundenen Neutralisationswärme des Kadmiumoxyds für die drei Wasserstoffsäuren, der Bildungswärme der letzteren, des Kadmiumoxydhydrats und des Wassers sowie der Lösungswärme der Haloidverbindungen des Kadmiums folgt nun, wie schon oft besprochen, die Bildungswärme der letzteren. Man findet

$$(Cd, Cl^2) = 93240^c$$
$$(Cd, Br^2) = 75200$$
$$(Cd, J^2) = 48830.$$

Die beiden letzten Werthe weichen beträchtlich von denjenigen, die ich im Journal für praktische Chemie [2] Band 21. Seite 46 ff. im Jahre 1879 mitgetheilt habe, ab, weil ich damals das eigenthümliche Verhalten des Kadmiumoxyds den Wasserstoffsäuren gegenüber noch nicht entdeckt hatte.

7) Thermochemische Daten des Kadmiums.

Reaction	Wärmetönung	Product	Lösungswärme des Products
(Cd, Cl^2)	93240^c	$CdCl_2$	+ 3010^c
(Cd, Br^2)	75200	$CdBr_2$	+ 440
(Cd, J^2)	48830	CdJ_2	— 960
$(Cd, Cl^2, 2H^2O)$	95490	$CdCl_2 . 2H_2O$	+ 760
$(CdCl^2, 2H^2O)$	2250		
$(Cd, Br^2, 4H^2O)$	82930	$CdBr_2 . 4H_2O$	— 7290
$(CdBr^2, 4H^2O)$	7730		
(Cd, O, H^2O)	65680	CdO_2H_2	
(Cd, O^2, SO^3)	150470	$CdSO_4$	+10740
$(CdSO_4, H_2O)$	4690	$CdSO_4 . H_2O$	+ 6050
$(CdSO_4, \frac{8}{3}H_2O)$	8080	$CdSO_4 . \frac{8}{3}H_2O$	+ 2660
$(Cd, O^2, 2NO^2, H^2O)$	115950	$CdN_2O_6 . H_2O$	+ 4180
$(Cd, O^2, 2NO^2, 4H^2O)$	125170	$CdN_2O_6 . 4H_2O$	— 5040

Reaction	Wärmetönung	Product	Lösungswärme des Products
(Cd, C, O^3)	181890^c	$CdCO_3$	
(Cd, O^2, CO)	152890		
(Cd, O, CO^2)	84930		
(CdO^2H^2, CO^2)	19250	$CdCO_3 + H_2O$	
(Cd, S, H^2O)	34360	$CdS.H_2O$	
(CdO^2H^2, SH^2 Aq)	27720		
(Cd, Cl^2, Aq)	96250	$CdCl_2$ Aq	
(Cd, Br^2, Aq)	75640	$CdBr_2$ Aq	
(Cd, J^2, Aq)	47870	CdJ_2 Aq	
(Cd, O, H^2SO^4 Aq)	89880	$CdSO_4$ Aq	
(Cd, O, 2 HNO^3 Aq)	86300	CdN_2O_6 Aq	
(Cd : H^2SO^4 Ag)	21520	$CdSO_4$ Aq + H_2	
(Cd : H^2Cl^2 Aq)	17610	$CdCl_2$ Aq + H_2	
(Cd : H^2Br^2 Aq)	18880	$CdBr_2$ Aq + H_2	
(Cd : H^2J^2 Aq)	21530	CdJ_2 Aq + H_2	
(CdO^2H^2, H^2SO^4 Aq)	24200	Neutralisation (vergl. Seite 282)	
(CdO^2H^2, 2 HNO^3 Aq)	20620		
(CdO^2H^2, $H^2S^2O^6$ Aq)	20360		
(CdO^2H^2, H^2Cl^2 Aq)	20290		
(CdO^2H^2, H^2Br^2 Aq)	21560		
(CdO^2H^2, H^2J^2 Aq)	24210		

XII.

Eisen.

1) Zersetzung von Chlorwasserstoffsäure durch Eisen. Der Ausgangspunkt dieser Untersuchung ist ebenso wie bei den vorangehenden Metallen die Wärmetönung beim Auflösen des Metalls in Chlorwasserstoffsäure. Das Metall wurde in Drahtform und zwar als Drahtnetz benutzt; dasselbe löst sich nur ziem-

lich langsam in Chlorwasserstoffsäure von der Concentration $HCl + 50\,H_2O$, welche ich für die anderen Metalle benutzt habe. Deshalb wurde der Säure für jedes Molecül 0,0015 Mol. Platinchlorid zugesetzt, wodurch die Wirkung bedeutend beschleunigt wird. Die Bestimmung des Gewichts des gelösten Eisens wurde durch Wägen des Metalls vor und nach der Reaction vorgenommen. Das Drahtnetz wurde erst durch Behandlung mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure unter starker Wasserstoffentwicklung gereinigt, alsdann in ein Gefäss mit Alkohol und von diesem in ein anderes Gefäss mit absolutem Alkohol getaucht, wodurch es eine ganz reine Oberfläche erhielt. Das Metall wurde dann abgetrocknet und zur Verdampfung der letzten Theile Alkohol etwas erwärmt; das auf diese Art gereinigte Metall behält in trockener Luft längere Zeit eine völlig reine Oberfläche. Nachdem das Metall im Calorimeter theilweise gelöst war, wurde es erst in schwachem, alsdann in absolutem Alkohol abgespült, getrocknet und gewogen.

Die Lösung des Metalls geschah im geschlossenen Platincalorimeter, welcher mit 505 Grm. Säure gefüllt war; da die specifische Wärme der Säure 0,932 ist, so entspricht dieses Gewicht einer Wassermenge von 470,7 Grm.; werden hierzu 7,28 Grm. für das Calorimeter mit Zubehör addirt, so resultirt der Wasserwerth des Apparates $P = 478$ Grm.

Die Wärmetönung der Reaction wird alsdann

$$R = (t_b - t_a) \,.\, P \,.\, \frac{A}{a},$$

wenn für P der Wasserwerth des Calorimeters und für A das Atomgewicht des Eisens oder 56 gesetzt wird; a ist das Gewicht des gelösten Metalls. Die Beobachtungen sind die folgenden:

$(Fe : H^3\,Cl^2\,Aq^{100})$

No.	T	t_a	t_b	a	R
2169	19,0°	18,040°	20,050°	2,50gr	21522c
2170	19,0	18,050	19,800	2,18	21488

Der Mittelwerth der beiden Versuche ist 21505c; wird von diesem Werth, wie oben begründet, für die Concentration der Säure

420^c abgezogen und für die mit dem Wasserdampf des Wasserstoffs fortgeführte Wärme 224^c zu addirt, so folgt

$$(Fe : H^2 Cl^2 Aq) = 21310^c.$$

Wird nun zu diesem Werthe, wie ebenfalls oben erklärt, die Bildungswärme von zwei Molecülen Chlorwasserstoffsäure oder 78640^c addirt, so erhalten wir für die Bildungswärme des Eisenchlorürs in wässriger Lösung

$$(Fe, Cl^2, Aq) = 99950^c.$$

2) Bildungswärme der Chloride des Eisens. Die Wärmetönung bei der Bildung des Eisenchlorids aus Eisenchlorür in wässriger Lösung habe ich nach drei Methoden gemessen:

1) durch Reduction von unterchloriger Säure mittelst Eisenchlorür;
2) durch Reduction von übermangansaurem Kali mittelst Eisenchlorür, und
3) durch direkte Einwirkung von gasförmigem Chlor auf eine Eisenchlorürlösung.

Die Versuche habe ich im zweiten Bande Seite 453—458 beschrieben; die Resultate nach diesen drei Methoden waren:

$$(2\,Fe\,Cl^2\,Aq, Cl^2) = \begin{cases} 1 & 55885^c \\ 2 & 55261 \\ 3 & 55480 \end{cases}$$

$$\text{Mittel} \quad 55540^c$$

Wird nun dieser Werth zu $2 . 99950^c$ addirt, so erhält man als Bildungswärme des Eisenchlorids in wässriger Lösung

$$(Fe^2, Cl^6, Aq) = 255440^c.$$

Durch die Versuche No. 1851—57 ist die Lösungswärme der beiden wasserfreien Chloride, sowie der Verbindung $Fe\,Cl_2 . 4\,H_2O$ bestimmt. Das Eisenchlorür wurde durch Glühen von reducirtem Eisen mit Salmiak dargestellt; es war grossblättrig krystallinisch und löste sich zu einer klaren Flüssigkeit in sauerstofffreiem Wasser. Das Eisenchlorid wurde aus metallischem Eisen und trockenem Chlorgas gebildet, hatte ebenfalls ein schönes krystallini-

sches Aussehen; es löste sich äusserst leicht in Wasser. Die Untersuchung gab folgende Werthe:

$$(Fe\,Cl^2 . 4\,H^2O, Aq) = 2750^c$$
$$(Fe\,Cl^2, Aq) = 17900$$
$$(Fe^2\,Cl^6, Aq) = 63360.$$

Wenn diese Werthe von der oben gefundenen Bildungswärme der Chloride in wässriger Lösung abgezogen werden, so folgt diejenige der krystallisirten Verbindungen

$$(Fe, Cl^2, 4\,H^2O) = 97200^c$$
$$(Fe, Cl^2) = 82050$$
$$(Fe^2, Cl^6) = 192080.$$

Die Wärmetönung für die Chlorirung des Eisenchlorürs zu Chlorid findet man aus

$$(2\,Fe\,Cl^2, Cl^2) = (Fe^2, Cl^6) - 2\,(Fe, Cl^2) = 27980^c,$$

und für die Reduction von Eisenchlorid zu Chlorür durch metallisches Eisen, ebenfalls auf trocknem Wege:

$$(Fe^2\,Cl^6, Fe) = 3\,(Fe, Cl^2) - (Fe^2, Cl^6) = 54070^c.$$

Dagegen findet man für die beiden Processe, wenn sie auf nassem Wege durchgeführt werden

$$(2\,Fe\,Cl^2\,Aq, Cl^2) = 55540^c$$
$$(Fe^2\,Cl^6\,Aq, Fe) = 44410.$$

In diesen Grössen liegt die Erklärung für die alltägliche Beobachtung, dass aus metallischen Eisen und Chlorwasserstoffsäure Chlorür und nicht Chlorid entsteht; denn freilich würde eine Bildung von Eisenchlorid aus metallischem Eisen und Chlorwasserstoffsäure für jedes Molecül $Fe_2\,Cl_6$ von einer Wärmeentwicklung von 19550^c begleitet sein, aber das Chlorid wurde alsdann sofort durch den Rest des Eisens unter einer ferneren Wärmeentwicklung von 44410^c zu Chlorür reducirt werden; das factische Resultat muss also stets Chlorür sein.

3) Bildungswärme der Oxydhydrate des Eisens. Aus der eben gefundenen Bildungswärme der Chloride in wässriger Lösung, sowie der Neutralisationswärme der beiden Oxyde auf Chlorwasserstoffsäure bezogen (Band I, Seite 418 ff.), folgt in

gewöhnlicher Weise die Bildungswärme der auf nassem Wege durch Alkalilösung ausgeschiedenen Hydrate. Man findet

$$(Fe, O, H^2O) = 68280^c$$
$$(Fe^2, O^3, 3H^2O) = 191150,$$

und für die Oxydation des Oxydulhydrats zu Oxydhydrat wird also die Wärmetönung

$$(2FeO^2H^2, O, H^2O) = 54590^c.$$

4) Aeltere Untersuchungen. Die Wärmephänomene des Eisens sind schon mehrmals einer Untersuchung unterworfen worden. Für die Bildungswärme des Eisenchlorürs in wässriger Lösung, die ich zu 99950^c bestimmt habe, geben Favre und Silbermann (Ann. ch. phys. [3] 37, 486) den Werth 106700^c; derselbe ist aber in den genannten Versuchen das Resultat einer sehr complicirten Methode, da er sich auf die Wärmetönung bei der Zersetzung von Kupfersulfat durch Eisen, von Kupfersulfat durch Zink, von verdünnter Schwefelsäure durch Zink und auf die Bildungswärme des Wassers stützt. Von diesen vier Reactionen hat wenigstens die Zersetzung des Kupfersulfats durch Zink ein unrichtiges Resultat gegeben — ich werde das unten beim Kupfer besprechen — und dadurch wird selbstverständlich das Endresultat dieser vier Reactionen ungenau. Meine Bestimmung beruht nur auf der Kenntniss der Bildungswärme der Chlorwasserstoffsäure. Während ich die Bildungswärme des wasserfreien Eisenchlorürs gleich 82050^c gefunden habe, geben Favre und Silbermann (l. c. 486) den Werth 99300^c; diese Zahl ist aber theils von dem oben besprochenen, theils noch von einem anderen Fehler beeinflusst; denn für die von mir zu 17900^c gefundene Lösungswärme des Eisenchlorürs geben die genannten Forscher den Werth 7400^c (l. c. p. 414), wodurch die Abweichung von meiner Bestimmung bedeutend vergrössert wird. Auch die Neutralisationswärme des Eisenoxyduls ist von den genannten Forschern (l. c. p. 414) um 2—3000^c zu klein gefunden.

Andrews hat (Pogg. Ann. 59, 437) die Chlorverbindungen des Eisens in anderer Art untersucht; einerseits hat er die Wärme bei der Reaction von Chlor, Wasser und Eisen im Ueberschuss, wodurch sich $FeCl^2Aq$ bildet, bestimmt und den Werth 102060^c

erhalten; andererseits bestimmte er die Wärme bei der Reduction von Eisenchlorid durch Eisen zu Eisenchlorür in wässriger Lösung und fand für ein Molecül Eisenchlorid den Werth 49030^c. Da nun

$$3\,(Fe, Cl^2, Aq) = (Fe^2, Cl^6, Aq) + (Fe^2\,Cl^6\,Aq, Fe),$$

ist, so resultirt die Bildungswärme des Eisenchlorids in wässriger Lösung als die Differenz zwischen den genannten Grössen

$$3\,.\,102060^c - 49030 = 257150^c,$$

während ich für dieselbe Reaction 255440^c gefunden habe; die Differenz beträgt nur etwa $\frac{1}{2}$ Procent. Dagegen sind die Werthe selbst etwas zu hoch gemessen, ersterer um etwa zwei Procent, letzterer um 4600^c. Wäre der Werth 49030^c richtig, dann müsste der Reaction $(2\,Fe\,Cl^2\,Aq, Cl^2)$ eine Wärmetönung von 53030^c entsprechen, für welche ich nach drei Methoden übereinstimmend 55540^c bestimmt habe. Die Bestimmung der Lösungswärme des Eisenchlorids ist aber bedeutend zu niedrig ausgefallen; denn während ich 63360^c gefunden habe, giebt Andrews den Werth 55190 (l. c. p. 443), und deshalb wird die von ihm berechnete Bildungswärme des festen Chlorids ungenau.

In derselben Art hat Andrews auch die Brom- und Jodverbindungen des Eisens untersucht und macht darauf aufmerksam, dass wenn ein Molecül von in Wasser gelöstem Eisenchlorid, -bromid oder -jodid ein Atom Eisen auflöst und dadurch in Chlorür, Bromür oder Jodür übergeführt wird, dann die Wärmetönung in allen drei Reactionen gleich gross ist. Obgleich dieses Resultat beim ersten Anblick sehr interessant scheint und zu theoretischen Speculationen einladet, ist die Erklärung desselben doch ganz einfach; diese Erscheinung beruht nämlich nur darauf, dass die Neutralisationswärme der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure fast dieselbe ist. Zergliedern wir nämlich den Process $(Fe^2\,Cl^6\,Aq, Fe)$, indem wir daran erinnern, das aus dem einen Molecül Chlorid durch Aufnahme von einem Atom Eisen drei Molecüle Chlorür entstehen, dann wird

$$(Fe^2\,Cl^6\,Aq, Fe) = 3\,(Fe, Cl^2, Aq) - (Fe^2, Cl^6, Aq) = x.$$

Nun ist aber

$$3(Fe, Cl^2, Aq) + 3(H^2, O) = 3(Fe, O) + 6(H, Cl, Aq) + 3(FeO, 2HClAq)$$
$$(Fe^2, Cl^6, Aq) + 3(H^2, O) = (Fe^2, O^3) + 6(H, Cl, Aq) + (Fe^2O^3, 6HClAq);$$

und folgt, wenn diese beiden Gleichungen subtrahirt werden, der gesuchte Werth x, nämlich

$$x = \begin{cases} 3(Fe, O) - (Fe^2, O^3) \\ +3(FeO, 2HClAq) - (Fe^2O^3, 6HClAq). \end{cases}$$

Die erste Linie enthält die Bildungswärme der Eisenoxyde, welche in den drei Reactionen dieselbe ist; die zweite enthält die Differenz der Neutralisationswärme der beiden Oxyde des Eisens für gleiche Säuremengen; ist diese Differenz constant für die genannten drei Wasserstoffsäuren, dann ist die Wärmetönung der drei besprochenen Reactionen auch constant; diese Differenz wird aber dadurch constant, dass

$$(FeO, 2HClAq) = (FeO, 2HBrAq) = (FeO, 2HJAq)$$
$$(Fe^2O^3, 6HClAq) = (Fe^2O^3, 6HBrAq) = (Fe^2O^3, 6HJAq),$$

d. h. dass die Neutralisationswärme des Oxyduls dieselbe für die drei Säuren ist, und gleichzeitig diejenige des Oxyds in den drei Fällen gleich gross ist, oder mit anderen Worten, dass die drei Säuren mit derselben Basis gleich grosse Neutralisationswärme zeigen.

So weit die Versuche gehen, bestätigt sich diese Annahme, wenn die Producte in Wasser löslich sind. Für das Eisenoxydul können wir es indessen aus den Versuchen von Andrews selbst ableiten. Wenn das Eisenoxydul dieselbe Neutralisationswärme für die drei Säuren besitzt, dann muss die Wärmetönung gleich gross werden, man mag Eisen in Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure lösen; denn die Reaction, beispielsweise der Chlorwasserstoffsäure, kann in folgender Weise zergliedert werden:

$$(Fe, 2HClAq) = (Fe, O) + (FeO, 2HClAq) - (H^2, O).$$

Rechts ist nur das eine Glied, die Neutralisationswärme, von der respectiven Säure abhängig; ist diese constant, dann ist auch die Wärmetönung des ganzen Processes constant. Der Process lässt sich aber auch folgendermassen zerlegen:

$$(Fe, 2HClAq) = (Fe, Cl^2, Aq) - (H^2, Cl^2, Aq);$$

insofern diese Differenz constant bleibt, wenn Brom und Jod anstatt Chlor reagiren, dann ist auch die Neutralisationswärme constant. Nun hat Andrews aber l. c. das erste Glied der letzten Differenz bestimmt, d. h. die Bildungswärme des Chlor-, Brom- und Jodeisens. Seine Resultate sind:

$$\left.\begin{aligned}(Fe, Cl^2, Aq) &= 102060^c\\ (Fe, Br^2, Aq) &= 81570\\ (Fe, J^2, Aq) &= 47680\end{aligned}\right\} \text{Andrews.}$$

Werden diese Werthe mit der von mir bestimmten Bildungswärme der drei Wasserstoffsäuren (Band II, Seite 37) combinirt, dann resultirt

$$\begin{aligned}(Fe, 2\,H\,Cl\,Aq) &= 102060^c - 78640^c = 23420^c\\ (Fe, 2\,H\,Br\,Aq) &= 81570 - 56760 = 24810\\ (Fe, 2\,H\,J\,Aq) &= 47680 - 26340 = 21340.\end{aligned}$$

Die Wärmetönung bei Lösung von Eisen in Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure ist demnach fast gleich gross, und also auch die Neutralisationswärme, was als die Ursache des zu untersuchenden Phänomens zu beweisen war.

5) Einfache Zahlenverhältnisse. Die von mir oben gefundenen Wärmetönungen der Chloride und Oxyde des Eisens zeigen einfache Verhältnisse, die eine Erörterung verdienen. Wenn zwei Molecüle $Fe\,Cl_2$ durch Aufnahme von einem Molecül Cl_2 in $Fe_2\,Cl_6$ übergeführt werden, dann ist die Wärmetönung 27980^c, während die Bildungswärme der beiden Chloride 82050^c und 192080^c beträgt; nun ist aber

$$\begin{aligned}(Fe, Cl^2) &= 82050^c = 3 \cdot 27350^c\\ (Fe^2, Cl^6) &= 192080 = 7 \cdot 27440\\ (2\,Fe\,Cl^2, Cl^2) &= 27980 = 1 \cdot 27980\\ (2\,Fe\,Cl^2\,Aq, Cl^2) &= 55540 = 2 \cdot 27770\\ (Fe^2\,Cl^6, Aq) - 2\,(Fe\,Cl^2, Aq) &= 27560 = 3 \cdot 27560,\end{aligned}$$

und die Wärmetönungen dieser Reactionen zeigen sich demnach als Multipla einer constanten Grösse. Von den fünf Reactionen sind nur die erste, zweite und fünfte fundamentale, die dritte Reaction leitet sich aus den beiden ersten ab, und die vierte ist die halbe Summe der dritten und fünften.

Auch die Bildungswärme der Oxyde des Eisens zeigt eine verwandte Constante; so fanden wir

$$(Fe, O, H^2O) = 68280^c = 5.13656^c$$
$$(Fe^2, O^3, 3H^2O) = 191150 = 14.13654$$
$$(2FeO^2H^2, O, H^2O) = 54590 = 4.13646$$
$$(Fe^2O^6H^6, Fe) = 13690 = 1.13690.$$

Die beiden ersten Reactionen sind die fundamentalen: die beiden letzten folgen aus diesen. Während hier die Constante 13654^c beträgt, ist sie für die Chlorverbindungen, aus den drei Fundamentalwerthen abgeleitet, 27449^c oder 2.13724^c, d. h. die Constante ist dieselbe für die Chloride und Oxyde des Eisens.

Die Bildungswärme der Hydrate und der Chlorverbindungen der mit dem Eisen verwandten Metalle Magnesium, Mangan und Zink stellt sich ebenfalls als ein Multiplum derselben Constante dar, wie die folgende Tabelle zeigt.

R	(R, O, H^2O)	(R, Cl^2)
Mg	11.13542^c	11.13728^c
Mn	7.13539	8.13998
Zn	6.13780	7.13887
Fe	5.13656	6.13675

Die Existenz der Multipla in den Wärmetönungen st hier nicht zu verkennen; wir kommen später darauf zurück.

5. Thermochemische Daten des Eisens.

Reaction.	Wärmetönung	Product	Lösungswärme des Products
(Fe^2, Cl^6)	192080^c	Fe_2Cl_6	63360^c
(2 $FeCl^2$, Cl^2)	27980		
(Fe^2Cl^6, Fe)	54070	$3FeCl_2$	
(Fe, Cl^2)	82050	$FeCl_2$	17900
(Fe, Cl^2, $4H^2O$)	97200	$FeCl_2 . 4H_2O$	2750
($FeCl^2$, $4H^2O$)	15150		

Reaction.	Wärmetönung	Product	Lösungswärme des Products
$(Fe^2, O^3, 3H^2O)$	191150c	$Fe_2O_3 . 3H_2O$	
$(2FeO^2H^2, O, H^2O)$	54590		
(Fe, O, H^2O)	68280	FeO_2H_2	
$(Fe, O^2, SO^2, 7H^2O)$	169040	$FeSO_4 . 7H_2O$	— 4510c
(Fe, Cl^2, Aq)	99950	$FeCl_2 Aq$	
(Fe, Br^2, Aq)	78070	$FeBr_2 Aq$	
(Fe, J^2, Aq)	47650	$FeJ_2 Aq$	
(Fe^2, Cl^6, Aq)	255440	$Fe_2Cl_6 Aq$	
$(2FeCl^2 Aq, Cl^2)$	55540		
$(Fe^2Cl^6 Aq, Fe)$	44410	$3 . FeCl_2 Aq$	
$(Fe, O, SO^3 Aq)$	93200	$FeSO_4 Aq$	
$(Fe^2, O^3, 3SO^3 Aq)$	224900	$Fe_2(SO_4)_3 Aq$	
$(2FeSO^4 Aq, O, SO^3 Aq)$	38500		
$(Fe : H^2SO^4 Aq)$	24840	$FeSO_4 Aq + H_2$	
$(Fe : H^2Cl^2 Aq)$	21310	$FeCl_2 Aq + H_2$	
$(FeO^2H^2, H^2SO^4 Aq)$	24920	Neutralisation.	
$(FeO^2H^2, 2HCl Aq)$	21390		
$(Fe^2O^6H^6, 3H^2SO^4 Aq)$	33840		
$(Fe^2O^6H^6, 6HCl Aq)$	33450		
$(Fe^2O^6H^6, 6HNO^3 Aq)$	33950		
$(Fe^2O^6H^6, 6HClO^3 Aq)$	32330		
$(Fe^2O^6H^6, 6HC^2H^3O^2 Aq)$	24060		

XIII.

Kobalt und Nickel.

1) Zersetzung von Chlorwasserstoffsäure durch Kobalt und Nickel. Da diese Metalle, selbst in dem pulverförmigen Zustande, in welchem sie durch Reduction ihrer Oxyde mittelst Wasserstoff auftreten, nur langsam von verdünnter Chlor-

wasserstoffsäure gelöst werden, so war es nothwendig, concentrirte Säuren zu verwenden, und wurde dadurch eine Aenderung des Apparates bedingt. Während bei der Untersuchung über die letztbesprochenen vier Metalle die verdünnte Chlorwasserstoffsäure, welche zur Auflösung der Metalle benutzt wurde, zugleich als calorimetrische Flüssigkeit diente, und demnach die Lösung des Metalls in der calorimetrischen Flüssigkeit selbst stattfand, wurde es bei der Benutzung von concentrirter Chlorwasserstoffsäure als Lösungsmittel nothwendig, das Calorimeter mit Wasser zu füllen und die Reaction in einem geschlossenen Theile des Calorimeters sich vollziehen zu lassen.

Das Calorimeter war wesentlich dasselbe, welches für die Zersetzung des Ammoniumnitrits gedient hat (vergl. Band II, Seite 176, Figur 1), nur war das Rohr *a* geschlossen und anstatt *b c* ein grosser, äusserst dünner Platintiegel hineingestellt. Der innere Theil des Calorimeters war ganz aus Platin gefertigt; er bestand aus einem etwa 170 Cubikcentimeter fassenden, cylindrischen und geschlossenen Gefässe, in welchem die Reaction vor sich ging, und einem etwa 1,8 M. langen, spiralförmig gewundenen Rohr, durch welches der sich entwickelnde Wasserstoff zum Messapparat fortgeführt wurde. Das Ganze tauchte in das Wasser des etwa zwei Liter fassenden Calorimeters. Der Verlauf des Versuchs war folgender: Nachdem die verschiedenen Theile des Calorimeters mit einander verbunden waren, wurde der innere Platinbehälter mit etwa zwei Gramm reducirtem, pulverförmigem Metall, beschickt und die Temperatur des Calorimeters abgelesen. Alsdann wurden für Kobalt 6 und für Nickel 12 Cc. concentrirter Chlorwasserstoffsäure durch eine mit einem Glashahne versehene Oeffnung des inneren Platingefässes zum Metall zugelassen (vergl. Band II, Seite 177, Figur 2). Der sich entwickelnde Wasserstoff wurde von einem besonderen Messapparat aufgenommen, und nach zwei bis drei Minuten war die Reaction beendet; dann folgten die gewöhnlichen Notirungen der Temperatur des Calorimeters, des Volumens des entwickelten Wasserstoffs, seiner Temperatur, des Luftdrucks u. s. w.

Das Volumen des entwickelten Wasserstoffs betrug in den verschiedenen Versuchen von 550—700 Cubikcentimeter, und die Dauer des Versuches war drei bis vier Minuten.

In der folgenden Tabelle bezeichnet nun:

t_1 und t_2 die Temperatur des Calorimeters vor und nach der Reaction;
t die Temperatur des gemessenen Wasserstoffs;
b den Luftdruck;
V das Volumen des entwickelten feuchten Wasserstoffs bei der Temperatur t und dem Druck b in Cubikcentimetern;
V_0 das auf Null Grad und 760 Mm. Druck reducirte Volumen trocknen Wasserstoffs in Cubikcentimetern;
r die resultirende Wärmemenge auf ein Molecül Wasserstoff.

In allen Versuchen betrug die Wassermenge 1800 Grm. und der Wasserwerth der Metalltheile 55,5 Grm., zusammen 1855,5 Grm. Das reducirte Volumen V_0 folgt aus der Formel

$$V_0 = \frac{b-\beta}{760}\,\frac{V}{1+\alpha t},$$

in welcher β die Dampfspannung bei der Temperatur t und α den Ausdehnungscoefficient der Luft bezeichnet. Da ferner das specifische Gewicht des Wasserstoffs nach Regnault (Pogg. Ann. 74, 202) gleich 0,089578 ist, so wird ein Molecül Wasserstoff 22327 Cc. entsprechen.

Die für ein Molecül Wasserstoff an das Calorimeter abgegebene Wärme oder r folgt aus der Formel

$$r = \frac{(t_2 - t_1)\,1855{,}5\,.\,22327}{V_0}.$$

Die direkten Beobachtungen enthält die folgende Tabelle.

(Ni : 2 H Cl Aq)

No.	t_1	t_2	b	t	V	V_0	r
2171	15,845	16,105	755,6	16,0	762,1	702,0	15343[c]
2172	15,170	15,400	755,6	16,0	671,9	618,9	15395
2173	15,186	15,412	757,0	15,5	648,8	600,2	15598
				(Co : 2 H Cl Aq)			
2174	15,580	15,845	757,0	15,5	601,9	556,9	19715
2175	15,312	15,575	757,0	15,5	626,1	579,2	18810
2176	15,715	16,015	757,0	15,5	718,2	664,4	18704

Die gefundenen Werthe können nicht direkt benutzt werden, da sie eine Berichtigung erfordern, theils wegen Benutzung der concentrirten Säure, theils wegen der mit dem Wasserstoff fortgeführten Wasserdämpfe.

Für die erste Berichtigung ist es nothwendig, die Wärmetönung zu messen, welche einerseits die benutzte Säure, anderseits die resultirenden Lösungen der Metalle durch Verdünnung mit Wasser zeigen. Die Wassermenge war in diesen Versuchen 500, der Wasserwerth des Calorimeters 5 Grm. Die Wärmemenge r wird demnach gleich $505\ (t_2 - t_1)$:

No.	Flüssigkeit	t_1	t_2	r	für 36 Cc.	für 18 Cc.
2177	20,0 Cc. Chlorwasserstoffsäure	15,905	16,985	545°	981°	490°
2178	25,5 Cc. Nickellösung	15,910	17,212	657	928	—
2179	21,0 Cc. Kobaltlösung	15,960	16,510	278	—	238

Auf ein Molecül Wasserstoff berechnet, wird die Berichtigung

$$\text{für Nickel } \frac{(928^c - 981^c) \cdot 22327^{cc}}{1921{,}1^{cc}} = -616^c,$$

$$\text{für Kobalt } \frac{(238^c - 490^c) \cdot 22327^{cc}}{1800{,}5^{cc}} = -3120^c,$$

wobei der Nenner der Brüche die in den Versuchen entwickelte Wasserstoffmenge ist.

Die zweite Berichtigung, für den Verlust an Wärme wegen des mit dem Wasserstoff fortgeführten Wasserdampfes, beträgt $+ 228^c$ (vergl. Seite 225). Das endgültige Resultat wird demnach für

Nickel $15445^c - 616^c + 228^c = 15057^c$
Kobalt $19076 - 3120 + 228 = 16184$;

d. h. die Lösungswärme der Metalle für stark verdünnte Chlorwasserstoffsäure ist

$$(Ni : 2\,HCl\,Aq) = 15057^c$$
$$(Co : 2\,HCl\,Aq) = 16184.$$

Aus diesen Werthen wird nun in bekannter Art die Bildungswärme der Chlorverbindungen einerseits und der Oxydhydrate andererseits berechnet, und so wird die Bildungswärme der Chlorverbindungen des Nickels und Kobalts in wässriger Lösung

$$(Ni, Cl^2, Aq) = 93700^c$$
$$(Co, Cl^2, Aq) = 94820,$$

diejenige der wasserfreien Chloride

$$(Ni, Cl^2) = 74530^a$$
$$(Co, Cl^2) = 76484,$$

und die Bildungswärme des Nickel- und Kobaltoxydulhydrats:

$$(Ni, O, H^2O) = 60840^a$$
$$(Co, O, H^2O) = 63400.$$

Aus diesen Werthen folgen dann, wie schon öfters entwickelt, die thermochemischen Daten für andere Verbindungen dieser Metalle. Die Tabelle am Schlusse dieses Abschnitts wird die so berechneten Werthe enthalten.

2) Bildung der höheren Oxyde des Kobalts und Nickels. Die Oxydation wurde durch Fällung der gelösten Chlormetalle mittelst einer stark alkalischen Lösung von unterchlorigsaurem Natron erreicht. In der einen Versuchsreihe wurde für je zwei Molecüle Kobaltchlorür ein Molecül $NaOCl$ benutzt, in der anderen dagegen zwei Molecüle $NaOCl$. Die Concentration der Lösungen betrug

$$CoCl_2 + 500\,H_2O \quad = 9130 \text{ Grm.}$$
$$Cl_2 + 6{,}92\,NaOH + Aq = 18240 \quad \text{„}$$

Die Stärke der letztgenannten Lösung wurde durch Titrirung mit Zinkchlorür und übermangansaurem Kali festgestellt, und es entsprechen demnach 18240 Grm. der Lösung einem Atom Sauerstoff. In der ersten Versuchsreihe wurde in jedem Versuche $\frac{1}{20}$ Mol. $CoCl_2$ und $\frac{1}{10}$ Mol. $NaOCl$, in der zweiten $\frac{1}{30}$ Mol. $CoCl_2$ und $\frac{1}{30}$ Mol. $NaOCl$ verwandt. Der Wasserwerth des Calorimeters war 8 Grm. Die Kobaltlösung war im oberen Behälter des Calorimeters enthalten, so dass sie beim Mischen der Flüssig-

keiten in die Lösung des unterchlorigsauren Natrons hineingelassen wurde, wodurch die Oxydation leichter erreicht wird als in der umgekehrten Anordnung.

Aus den beobachteten Temperaturen wird die Wärmeentwicklung für je zwei Molecüle $Co\,Cl_2$ durch folgende Formeln berechnet:

$$R = 40\,(450\,(t_c - t_a) + 458\,(t_c - t_b))$$
$$R_1 = 60\,(300\,(t_c - t_a) + 608\,(t_c - t_b)).$$

Die beobachteten Temperaturen waren folgende:

$(2\,Co\,Cl^2\,Aq\,,\,Na\,O\,Cl\,Aq\,,\,5\,Na\,O\,H\,Aq)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	R
2180	17,3	17,410	17,400	18,730	48080°
2181	17,3	17,505	17,405	18,780	48080
		$2\,(Co\,Cl^2\,Aq\,,\,Na\,O\,Cl\,Aq\,,\,5\,Na\,O\,H\,Aq)$			
2182	17,3	16,945	17,400	18,205	52020
2183	17,2	17,060	15,650	17,100	53520

Um die Grösse der Oxydation zu bestimmen, wurde die durch die Mischung entstandene Flüssigkeit untersucht, und zwar wurde die Menge der unzersetzten unterchlorigen Säure durch Titriren mit Zinnchlorür und übermangansaurem Kali gemessen. In der folgenden Tabelle bezeichnet v die zur Analyse benutzte Menge der entstandenen Flüssigkeit (etwa 100 Grm.), s das Gewicht der Zinnchlorürlösung, welches zur Reduction nöthig ist, wobei 10362 Grm. Zinnchlorürlösung einem Atom Sauerstoff entspricht. Da die entstandene Flüssigkeit, für je zwei Molecüle $Co\,Cl_2$ berechnet, in den Versuchen No. 2180—81 etwa 36270 Grm. und in den Versuchen No. 2182—83 etwa 54500 Grm. beträgt, so wird die in der Flüssigkeit nach dem Vermischen unzersetzte Quantität unterchloriger Säure für je zwei Molecüle $Co\,Cl_2$ durch die beiden Formeln:

$$m = \frac{36270}{10362} \cdot \frac{s}{v} \qquad \text{und} \qquad m = \frac{54500}{10362} \cdot \frac{s}{v}$$

in Molecülen ausgedrückt gefunden. In den ersten Versuchen ist ein Molecül unterchlorige Säure, in den letzten Versuchen sind dagegen zwei Molecüle benutzt worden, und so wird die vom Kobalt aufgenommene Sauerstoffmenge, in der folgenden Tabelle mit n bezeichnet, beziehungsweise $1-m$ und $2-m$ für je zwei Molecüle $CoCl_2$. Das Resultat der Titrirung war folgendes:

	v	s	m	n	
Ad No. 2180	102,23	0,27	0,0092	0,9908	0,990
„ „ 2181	101,89	0,31	0,0108	0,9892	
„ „ 2182	100,26	12,44	0,6530	1,3470	1,346
„ „ 2183	100,20	12,49	0,6550	1,3450	

In den beiden ersten Versuchen waren demnach 0,990 Atome Sauerstoff von zwei Molecülen CoO_2H_2 aufgenommen; die unterchlorige Säure war bis auf ein Procent reducirt. Die entstandene Verbindung entspricht demnach sehr genau dem Anhydrid Co_2O_3, indem zwei Atome Kobalt sich mit 2,99 Atomen Sauerstoff verbunden hatten. In der zweiten Versuchsreihe waren dagegen für zwei Molecüle CoO_2H_2 1,346 Atome Sauerstoff aufgenommen, welche etwa einem Anhydrid Co_3O_5 entsprechen würden. Durch weitere Einwirkung kann die Oxydation bis Co_4O_7 steigen, aber die dazu nöthige Zeit wird alsdann für den calorimetrischen Versuch zu lang.

Die in den Versuchen No. 2180—81 entwickelte Wärme 48080^c für zwei $CoCl_2$ Molecüle stammt nun aus folgenden Quellen:

1) der Zersetzung der Kobaltlösung durch Natronhydrat;
2) der Reduction des unterchlorigsauren Natrons zu Sauerstoff und Chlornatrium, und
3) der Oxydation des Kobaltoxydhydrats durch den Sauerstoff.

In Formeln ausgedrückt, wird die Reaction

$$R = \left\{ \begin{array}{ll} -2(CoO^2H^2, 2HClAq) & -\ 42280^c \\ -n(Na, O, Cl, Aq) & -n.83360 \\ +n(Na, Cl, Aq) & +n.96510 \\ +4(NaOHAq, HClAq) & +\ 54980 \\ +(2CoO^2H^2, O^n, H^2O) & +\ x \end{array} \right\} = 48080^c.$$

Setzen wir nun für n den oben gefundenen Werth 0,99, so folgt

$$x = (2\,Co\,O^2H^2, O^n, H^2O) = 22360^c$$

und auf ein Atom Sauerstoff berechnet

$$(2\,Co\,O^2H^2, O, H^2O) = 22580^c$$

d. h. die Oxydation von Kobaltoxydulhydrat durch Sauerstoff und Wasser zu Kobaltsesquioxydhydrat giebt eine Wärmeentwicklung von 22580^c für jedes aufgenommene Atom Sauerstoff. Die Aufnahme des Sauerstoffs geschieht also mit recht beträchtlicher Wärmeentwicklung.

Betrachten wir nun das Resultat der anderen Versuchsreihe, welche eine höhere Oxydation bezweckte. Die Versuche No. 2182—83 zeigten für zwei Molecüle $CoCl_2$ eine Aufnahme von 1,346 Atomen Sauerstoff und eine Wärmeentwicklung von 52770^c. Die thermische Reactionsformel ist ganz der obigen analog, nur dass hier R gleich 52770^c und n gleich 1,346 gesetzt wird. Die Formel giebt dann für die Aufnahme der 1,346 Atome Sauerstoff eine Wärmemenge von 22370^c, d. h. fast dieselbe Wärmemenge, welche die Aufnahme von nur einem Atom Sauerstoff (22580^c) begleitet, und eine fernere Aufnahme von Sauerstoff, also eine höhere Oxydation des Sesquioxyds scheint mit unmerklicher, wahrscheinlich schwach negativer Wärmetönung stattzufinden, obgleich dasselbe fast ein Atom Sauerstoff aufzunehmen vermag.

Die Bildung der höheren Oxyde des Nickels habe ich ganz in derselben Art untersucht. Die Nickellösung hatte ebenso wie die entsprechende Kobaltlösung die Concentration:

$$NiCl_2 + 500\,H_2O = 9130,$$

und die übrigen Flüssigkeiten waren ganz dieselben. Die Berechnung der Versuche, welche auch hier zwei Reihen umfasst, indem sowohl ein als zwei Molecüle unterchlorigsaures Natron auf zwei Molecüle Nickelchlorür benutzt wurden, wird demnach ganz wie oben durchgeführt. Die experimentellen Daten sind die folgenden:

(2 Ni Cl^2 Aq , Na O Cl Aq , 5 Na O H Aq)

No.	T	t_a	t_b	t_c	R
2184	17,2	17,115	17,165	17,640	18160^c
2185	17,2	17,245	17,205	17,800	20900
		2 (Ni Cl^2 Aq . Na O Cl Aq , 5 Na O H Aq)			
2186	17,2	17,218	16,525	17,160	22140
2187	17,2	17,100	16,650	17,150	19140

Die Titrirung der entstandenden Flüssigkeiten gab folgende Resultate:

	v	s	m	n
Ad No. 2184	100,09	8,87	0,310	0,690
„ „ 2185	102,06	2,94	0,101	0,899
„ „ 2186	100,12	17,52	0,921	1,079
„ „ 2187	101,10	23,30	1,212	0,788

Da n die Anzahl der Sauerstoffatome angiebt, welche bei der Oxydation durch unterchlorigsaures Natron von zwei Molecülen NiO_2H_2 gebunden worden sind, so folgt aus der letzten Tabelle, dass die Oxydation nur in dem einem Versuche, No. 2186, die Bildung des Sesquioxyds überschritten hat, und dass in den anderen Versuchen die Oxydation nicht diese Grenze erreicht hat. Die Affinität des Nickeloxyduls zum Sauerstoff ist also geringer als die des Kobaltoxyduls, was aber erst recht deutlich durch die Berechnung der entsprechenden Wärmetönung hervorgeht; diese folgt aus der Formel:

$$R = \left\{ \begin{array}{l|l} -2\,(Ni\,O^2H^2, 2\,H\,Cl\,Aq) & -\ 45160^c \\ -n\,(Na, O, Cl, Aq) & -n\,.\,83360 \\ +n\,(Na, Cl, Aq) & +n\,.\,96510 \\ +4\,(Na\,O\,H\,Aq, H\,Cl\,Aq) & +\ 54980 \\ +(2\,Ni, O^2H^2, O^n, H^2O) & +\ x \end{array} \right\} = R_n.$$

Die Wärmetönung ($2\,NiO^2H^2, O^n, H^2O$) wird dann

nach No. 2184 für $n = 0{,}690$ gleich — 768c
„ „ 2185 „ $n = 0{,}899$ „ — 787
„ „ 2186 „ $n = 1{,}079$ „ — 1928
„ „ 2187 „ $n = 0{,}788$ „ — 1082.

Auf ein Atom Sauerstoff berechnet, werden die Werthe der einzelnen Versuche — 1113, — 875, — 1790 und — 1320. Die Uebereinstimmung ist nicht gross; aber erstens sind die Werthe nur klein, und ferner ist die Zersetzbarkeit der gebildeten Verbindung bedeutend, so dass der Versuch stets ein etwas unsicheres Resultat geben wird. Der Mittelwerth dieser Versuche ist abgerundet

$$(2\,NiO^2H^2, O, H^2O) = -1300^c,$$

d. h. die Affinität des Nickeloxydulhydrats zum Sauerstoff ist negativ; die Bildung des Sesquioxydhydrats durch direkte Oxydation des Oxydulhydrats durch Sauerstoff würde von einer Wärmeabsorption begleitet sein. Beim Kobalt zeigte die entsprechende Reaction eine Wärmeentwicklung von 22580c.

3) Charakteristik des Kobalts und Nickels. Die Resultate meiner Untersuchung über Nickel und Kobalt lassen sich in wenigen Sätzen folgendermassen zusammenstellen.

Nickel und Kobalt stehen in dynamischer Beziehung dem Eisen am nächsten, und zwar ist die gegenseitige Stellung dieser Metalle in der Affinitätsreihe folgende:

$$Fe — Co — Ni.$$

Die Affinität zum Sauerstoff und zum Chlor ist am grössten für Eisen, am kleinsten für Nickel, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht.

R	(R, O, H^2O)	$(R^2, O^3, 3\,H^2O)$	(R, Cl^2)
Fe	68280c	191130c	82050c
Co	63400	149300	76480
Ni	60840	120380	74530

Die erste Spalte enthält die Bildungswärme des Oxydulhydrats, die zweite diejenige des Sesquioxydhydrats und die dritte diejenige des wasserfreien Chlorürs.

Die Analogie dieser drei Metalle zeigt sich ebenfalls in ihrer Neutralisationswärme und der Wärmetönung beim Auflösen der wasserfreien Chloride in Wasser:

R	(RO^2H^2, SO^3Aq)	$(RO^2H^2, 2HClAq)$	(RCl^2, Aq)
Fe	24920^c	21390^c	17900^c
Co	24670	21140	18340
Ni	26110	22580	19170

da diese Werthe sehr nahe gleich sind.

Die Verschiedenheit dieser drei Metalle tritt aber deutlich in der Affinität des Oxyduls zum Sauerstoff hervor, d. h. in der Wärmetönung, welche der Bildung des Sesquioxyds aus dem Oxydul entspricht; sie ist nämlich:

R	$(2RO^2H^2, O, H^2O)$
Fe	54590^c
Co	22580
Ni	— 1300

Während die Affinität des Eisenoxyduls zum Sauerstoff sehr gross ist, ist diejenige des Nickeloxyduls negativ und diejenige des Kobaltoxyduls liegt zwischen beiden. Aus diesen drei Zahlen lässt sich nun das verschiedene Verhalten der drei Oxydule und der entsprechenden Sesquioxyde ableiten; wir werden einige Fälle näher besprechen.

Während das Sesquioxyd des Eisens sich in verdünnter Schwefelsäure ohne Zersetzung löst, tritt beim Sesquioxyd des Kobalts eine Sauerstoffentwicklung und Bildung des Oxydulsalzes ein, und beim Nickel ist diese Zersetzung stürmischer Art. Damit das Sesquioxyd durch die Säure zersetzt werden kann, muss die doppelte Neutralisationswärme des Oxyduls grösser als die Oxy-

dationswärme desselben sein. Da die letzte Grösse für Nickel negativ ist, so wird die Zersetzung hier sehr intensiv und einer Wärmeentwicklung von 53520^c entsprechen. Bei der Zersetzung des Kobaltsesquioxyds durch verdünnte Schwefelsäure würde die Wärmeentwicklung 26760^c werden, und verläuft demnach die Reaction bedeutend langsamer. Beim Eisensesquioxyd würde aber die Wärmetönung negativ werden, nämlich — 4750^c, wenn die Zersetzung eine direkte wäre; aber das Eisenoxyd hat einen so starken basischen Charakter, dass es sich mit der Säure direkt unter einer Wärmeentwicklung von 33750^c verbindet, und eine Zersetzung des entstandenen Ferridsulfats zu Ferrosulfat würde demnach in der That eine Wärmeabsorption von 38500^c hervorbringen.

Ebenso erklärt es sich, dass die sauren Lösungen der Nickel- und Kobaltsulfate an der Luft nicht oxydiren, weil dadurch eine Wärmeabsorption von beziehungsweise 53520 und 26760 Einheiten für jedes Atom Sauerstoff eintreten würde, dass aber die Oxydation des Eisensulfats leicht und mit einer Wärmeentwicklung von 38500^c stattfindet.

Auch erklärt sich das Verhalten der freien Oxydule oder der ammoniakalischen Lösungen derselben; die starke Oxydation beim Eisenoxydul ist durch die Zahl 54590^c repräsentirt, die schwächere des Kobaltoxyduls durch die Zahl 22580, während das Nickeloxydul unverändert bleibt, indem demselben die negative Grösse — 1300^c entspricht. Das Verhalten in der ammoniakalischen Lösung ist demnach für Kobalt und Nickel ein ganz verschiedenes.

Eine ältere, jetzt wohl völlig verlassene, Methode zur quantitativen Trennung von Nickel und Kobalt beruht ebenfalls auf der oben nachgewiesenen ungleichen Affinität der beiden Oxydule zum Sauerstoff, nämlich die Trennung durch Chlor und kohlensauren Baryt. Da die Affinität des Kobaltoxyduls zum Sauerstoff positiv, diejenige des Nickeloxyduls aber negativ ist, so wird jenes erst oxydirt und gefällt, während das Nickeloxydul unverändert in der Lösung zurückbleibt, wenn die Reaction nicht zu lange fortgesetzt wird.

Nickel und Kobalt sind wasserzersetzende Metalle, d. h. sie lösen sich in verdünnten Säuren mit Wasserstoffentwicklung; sie

gehören aber zu den schwächsten Metallen dieser Art und stehen in der Reihe zwischen Kadmium und Zinn. Die Wärmeentwicklung bei der Zersetzung der verdünnten Chlorwasserstoffsäure durch diese Metalle beträgt nämlich für jedes entwickelte Molecül Wasserstoff

bei	Zink	34210^c
„	Eisen	21310
„	Kadmium	17610
„	Kobalt	16190
„	Nickel	15070
„	Zinn	2510

Die Reaction ist bei den vier letzten Metallen so schwach, dass die verdünnte Wasserstoffsäure kaum eine Zersetzung erleidet; dagegen tritt die Reaction leicht hervor, wenn die Metalle entweder platinirt oder in Berührung mit Platin gebracht werden.

4) Thermochemische Daten des Kobalts.

Reaction	Wärmetönung	Product	Lösungswärme des Products
(Co, Cl^2)	76480^c	$Co\,Cl_2$	18340^c
$(Co, Cl^2, 6\,H^2O)$	97670	$Co\,Cl_2 . 6\,H_2O$	— 2850
$(Co\,Cl^2, 6\,H^2O)$	21190		
(Co, O, H^2O)	63400	$Co\,O_2\,H_2$	
$(Co^2, O^3, 3\,H^2O)$	149380	$Co_2\,O_3 . 3\,H_2O$	
$(2\,Co\,O^2H^2, O, H^2O)$	22580		
$(Co, S, n\,H^2O)$	21740	$Co\,S . n\,H_2O$	
$(Co, O^2, S\,O^2, 7\,H^2O)$	162970	$Co\,S\,O_4 . 7\,H_2O$	— 3570
$(Co, O^2, 2\,N\,O^2, 6\,H^2O)$	123330	$Co\,N_2\,O_6 . 6\,H_2O$	— 4960
(Co, Cl^2, Aq)	94820	$Co\,Cl_2\,Aq$	
(Co, Br^2, Aq)	72940	$Co\,Br_2\,Aq$	
(Co, J^2, Aq)	42520	$Co\,J_2\,Aq$	
$(Co, O, S\,O^3\,Aq)$	88070	$Co\,S\,O_4\,Aq$	
$(Co, O, N^2O^5\,Aq)$	84540	$Co\,N_2\,O_6\,Aq$	
$(Co : H^2S\,O^4\,Aq)$	19710	$Co\,S\,O_4 + H_2$	
$(Co : H^2\,Cl^2\,Aq)$	16190	$Co\,Cl_2\,Aq + H_2$	

Reaction	Wärmetönung	Product	Lösungswärme des Products
(CoO^2H^2, H^2SO^4Aq)	24670c	Neutralisation	
(CoO^2H^2, H^2Cl^2Aq)	21140		
$(CoO^2H^2, 2HC^2H^6SO^4Aq)$	21120		

5) Thermochemische Daten des Nickels.

Reaction	Wärmetönung	Product	Lösungswärme des Products
(Ni, Cl^2)	74530c	$NiCl_2$	19170c
$(Ni, Cl^2, 6H^2O)$	94860	$NiCl_2.6H_2O$	— 1160
$(Ni, Cl^2, 6H^2O)$	20330		
(Ni, O, H^2O)	60840	NiO_2H_2	
$(Ni^2, O^3, 3H^2O)$	120380	$Ni_2O_3.3H_2O$	
$(2Ni, O^2H^2, O, H^2O)$	— 1300		
(Ni, S, nH^2O)	19400	$NiS.nH_2O$	
$(Ni, O^2, SO^3, 7H^2O)$	162530	$NiSO_4.7H_2O$	— 4250
$(Ni, O^3, 2SO^3, 6H^2O)$	154790	$NiS_2O_6.6H_2O$	— 2420
$(Ni, O^2, 2NO^2, 6H^2O)$	124720	$NiN_2O_6.6H_2O$	— 7470
(Ni, Cl^2, Aq)	93700	$NiCl_2Aq$	
(Ni, Br^2, Aq)	71820	$NiBr_2Aq$	
(Ni, J^2, Aq)	41400	NiJ_2Aq	
(Ni, O, SO^3Aq)	86950	$NiSO_4Aq$	
(Ni, O, N^2O^5Aq)	83420	NiN_2O_6Aq	
$(Ni : H^2SO^4Aq)$	18590	$NiSO_4Aq + H_2$	
$(Ni : H^2Cl^2Aq)$	15070	$NiCl_2Aq + H_2$	
(NiO^2H^2, H^2SO^4Aq)	26110	Neutralisation	
(NiO^2H^2, H^2Cl^2Aq)	22580		

XIV.
Kupfer.

Kupfer bildet zwei genauer untersuchte Oxyde, Cu_2O und CuO, und zwei Reihen von Chlor-, Brom- und Jodverbindungen. Die vorliegende Untersuchung giebt die Bildungswärme aller dieser Körper und führt zu dem Schluss, dass die dem Kupferoxydul entsprechenden Verbindungen sich den Verbindungen des Silbers, Quecksilbers und Thalliums mit gleichen Formeln genau anschliessen, während die übrigen Verbindungen sich wie die nach gleicher Formel zusammengesetzten Verbindungen der Magnesiumreihe verhalten. Der Gang dieser ziemlich umfangreichen Untersuchungen wird aus den mitzutheilenden Versuchsreihen hervorgehen.

1) Zersetzung von Kupfersulfat durch Eisen. Eine wässrige Lösung von Kupfersulfat zersetzt sich in Berührung mit metallischem Eisen in Eisensulfat und Kupfer. Wird die Wärmetönung dieses Processes gemessen, so resultirt die Bildungswärme des Kupfersulfats, da diejenige des Eisensulfats nach meinen Untersuchungen (vergl. Seite 294) bekannt ist. Die Benutzung von Metallfällungen für thermochemische Messungen verlangt bedeutende Vorsicht, wenn man genaue Resultate erreichen will; denn wenn die Metalle nicht richtig gewählt werden, entstehen leicht galvanische Nebenreactionen, die das Resultat illusorisch machen. Dieses ist z. B. der Fall, wenn man eine Kupfersulfatlösung durch Zink reducirt; alsdann wird stets mehr Zink gelöst, als dem Kupfer entspricht, und die Wärmetönung wird zu gross oder zu klein, je nachdem man sie nach dem Gewichte des präcipitirten oder des gelösten Metalls bestimmt. So fand Favre für diesen Process 46410^c und Andrews 54960^c, während der richtige Werth, wie wir unten sehen werden, 50130^c ist, also etwa das Mittel der beiden Zahlen bildet. Favre leitet aus dem Werthe 46410^c die Bildungswärme des Eisensulfats ab, und wird diese Grösse daher, wie ich schon l. c. besprochen habe, ungenau. Das Eisen verhält sich aber ganz normal in den verdünnten

Lösungen des Kupfers; es zersetzt nur das Metallsalz, aber nicht das Wasser, so lange die Lösung noch hinlänglich Kupfersalz enthält.

Die Kupferlösung hatte die Concentration $CuSO_4 + 400\,H_2O = 7359$ Grm. Für jeden Versuch wurden 750 Grm. der Lösung benutzt, deren Wasserwerth $a = 735$ Grm. war; derjenige des Calorimeters war $p = 20$ Grm. und die zu erwärmende Masse ist demnach $a + p = 755$ Grm. Das Eisen wurde in der Form eines Drahtnetzes benutzt und in derselben Art gereinigt, wie ich Seite 286 besprochen habe. Die Quantität des gelösten Eisens wurde durch Titriren mit übermangansaurem Kali von der Concentration $Mn_2O_8K_2Aq = 5.10844$ Grm. bestimmt, und folglich entsprechen 5422 Grm. dieser Lösung einem Molecül $FeSO_4$. Das Gewicht der für die Titrirung benutzten Lösung ist in der Tabelle mit n, das zur Oxydation nöthige Gewicht der Manganlösung mit m bezeichnet. Das Resulsat für ein Atom gelöstes Eisen wird nach der Formel

$$R = (t_b - t_a) \cdot 755 \cdot \frac{5422 \cdot n}{750 \cdot m}$$

berechnet. Die Untersuchung führt zu den folgenden Werthen:

$(CuSO^4Aq : Fe)$

No.	T	t_a	t_b	n	m	R
2188	18,6°	18,025°	19,028°	200,24gr	29,54gr	37110c
2189	18,5	17,800	18,950	302,36	50,81	37360

Der Mittelwerth der beiden Versuche ist 37240c und stimmt sehr genau sowohl mit der von Favre gefundenen Zahl 37300c, als auch mit der von Andrews bestimmten 37470c überein. Dieser Werth ist aber von den genannten Forschern nicht zur Bestimmung der Bildungswärme des Kupfersulfats, sondern des Eisensulfats benutzt worden; da ich aber die Bildungswärme des Eisensulfats direkt bestimmt habe, so folgt diejenige des Kupfersulfats; es ist nämlich

$$(Fe, O, SO^3Aq) - (Cu, O, SO^3Aq) = 37240^c$$
$$(Fe, O, SO^3Aq) = 93200 \text{ (vergl. S. 294)}$$
$$(Cu, O, SO^3Aq) = 55960^c$$

2) Die Bildungswärme des Kupferoxyds. Soeben fanden wir für Kupfersulfat in wässriger Lösung aus Metall, Sauerstoff und verdünnter Schwefelsäure gebildet,

$$(Cu, O, SO^3 Aq) = 55960^c$$

Diese Wärmetönung ist bedeutend geringer als die Bildungswärme des Wassers, welche 68360^c beträgt, und das Kupfer ist demnach kein wasserzersetzendes Metall. Wird von der genannten Zahl die Wärmetönung beim Lösen des wasserfreien Kupferoxyds in verdünnter Schwefelsäure (Band I, Seite 315) 18800^c abgezogen, so folgt für die Bildungswärme des wasserfreien Kupferoxyds

$$(Cu, O) = 37160^c.$$

Andrews fand bei der direkten Verbrennung vom Kupfer in Sauerstoff den Werth 38300^c, der etwas zu hoch ist, was wohl davon herrührt, dass sich bei der Verbrennung etwas Oxydul bildet, dessen Bildungswärme, wie wir unten sehen werden, für dieselbe Sauerstoffmenge ein wenig höher ist, als diejenige des Oxyds. Dagegen gaben Favre und Silbermann den Werth 43770^c, der aber nach dem oben Gesagten entschieden als ungenau zu betrachten ist.

Die Affinität des Sauerstoffs zum Kupfer ist demnach gering, und das Oxyd wird leicht vom Wasserstoff reducirt, welches über 100° für jedes Atom Sauerstoff 58000^c giebt. Der Ueberschuss von etwa 21000^c zeigt sich im Reductionsprocess durch das Erglühen des Oxyds im Momente der Reduction.

Aus der Bildungswärme des Kupferoxyds, der Neutralisationswärme desselben und der Lösungswärme der Salze folgt in gewöhnlicher Weise die Bildungswärme der Kupferoxydsalze. Die gefundenen Werthe sind in der Tabelle am Schlusse dieses Abschnittes enthalten.

3) Die Bildungswärme des Kupferchlorids, des Bromids und des Jodids. Für die Bildung dieser Körper in wässriger Lösung findet man, wenn man die Lösung des Oxyds in der Wasserstoffsäure als eine Lösung des Haloidsalzes in Wasser betrachtet

$$(CuO, 2HClAq) = (Cu, Cl^2, Aq) + (H^2, O) - (Cu, O) - 2(H, Cl, Aq)$$
$$15270 \quad = (Cu, Cl^2, Aq) + 68360 - 37160 - \quad 78640.$$

Hieraus folgt dann

$$(Cu, Cl^2, Aq) = 62710^c.$$

Da nun die Neutralisationswärme der drei Wasserstoffsäuren gleich gross ist, wenn die Haloidverbindungen in Wasser löslich sind, was für Chlor- und Bromwasserstoffsäure durch die Versuche Seite 283 bestätigt ist, so erhält man die Bildungswärme des Bromids uud des Jodids in ähnlicher Art, wenn man anstatt der Bildungswärme der Chlorwasserstoffsäure diejenige der beiden anderen Säuren in die Gleichung einführt. Hiernach findet man

$$(Cu, Cl^2, Aq) = 62710^c$$
$$(Cu, Br^2, Aq) = 40830$$
$$(Cu, J^2, Aq) = 10410.$$

Die Affinität des Kupfers zum Jod im Jodid ist demnach sehr gering; bekanntlich zerlegt sich die Verbindung in Jodür und Jod, und, wie wir unten sehen werden, ist diese Zerlegung eben so wie diejenige des Thalliumtrijodids von einer Wärmeentwicklung begleitet.

Die Bildungswärme des wasserfreien Chlorids und Bromids ergiebt sich als der Unterschied zwischen der Bildungswärme des Körpers in wässriger Lösung und der Lösungswärme desselben. Für letztere fand ich Versuch No. 1866—72

$$(CuCl^2, Aq) = 11080^c,$$
$$(CuBr^2, Aq) = 8250,$$

während Andrews vorher (Pogg. Ann. 75, 251) für Kupferchlorid einen nur halb so hohen Werth 5820^c gefunden hatte; wahrscheinlich ist sein Chlorid nicht wasserfrei gewesen. Der Unterschied zwischen 62710^c und 11080^c ist also die Bildungswärme des wasserfreien Chlorids, diejenige zwischen 40830^c und 8250^c die des Bromids oder

$$(Cu, Cl^2) = 51630^c$$
$$(Cu, Br^2) = 32580.$$

Die Zersetzung zweier Molecüle von in Wasser gelöster Chlor- und Bromwasserstoffsäure erfordert 78640^c und 56760^c, während die Bildung der entsprechenden Haloidverbindungen des Kupfers in wässriger Lösung nur 62710 und 40830^c entbindet, und kann sich daher Kupfer nicht in den verdünnten Säuren unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Chlorid resp. Bromid lösen. Wie wir unten sehen werden, findet für concentrirtere Säuren eine Lösung unter Wasserstoffentwicklung statt, aber es bildet sich dann das Chlorür und Bromür des Kupfers. Ebenfalls werden die gasförmigen Wasserstoffsäuren vom Kupfer zersetzt, doch bildet sich auch hier nicht Kupferchlorid oder -bromid, sondern Chlorür resp. Bromür oder ein Gemenge derselben, theils weil das Metall im Ueberschuss zugegen ist, theils weil die Bildung des Chlorürs resp. Bromürs, wie wir unten sehen werden, eine grössere Wärmeentwicklung zu Folge hat.

4) Die Wärmetönung bei der Zersetzung von Kupferoxydul durch Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure habe ich direkt gemessen. Kupferchlorür wurde durch siedende Natronlauge zersetzt und der Niederschlag so lange ausgesüsst, bis die ablaufende Flüssigkeit kein Chlor mehr enthielt. Das gebildete Kupferoxydul hatte eine hochrothe Farbe; es wurde in Wasser suspendirt und mit der verdünnten Wasserstoffsäure zersetzt, so dass ein Ueberschuss des Oxyduls zugegen blieb. Die Untersuchung ist demnach nach der Mischungsmethode angestellt. Die Wasserstoffsäure befand sich im oberen Behälter gelöst in 450 Grm.; ihre Quantität betrug $\frac{1}{16}$ bis $\frac{1}{8}$ Molecül und ist in der Tabelle mit a bezeichnet; Kupferoxydul und Wasser befanden sich im unteren Behälter, und das Gewicht des Wassers, um den Wasserwerth des Platinbehälters vermehrt, ist in den Tabellen mit b bezeichnet. Die Berechnung der Wärmemenge auf zwei Molecüle der Wasserstoffsäure oder ein Molecul Cu_2O geschieht nach der Formel

$$R = 2\,[450\,(t_c - t_a) + b\,(t_c - t_b)]\,\frac{1}{a}.$$

Für die drei Wasserstoffsäuren sind nun folgende Resultate erhalten worden:

(Cu^2O, 2 HCl Aq)

No.	a	b	T	t_a	t_b	t_c	R
2190	1/8	476gr	18,7°	18,590°	18,180°	19,375°	14750c
2191	1/8	476	18,7	18,670	18,170	19,400	14620
2192	1/8	476	19,5	18,870	18,325	19,575	14595

(Cu^2O, 2 HBr Aq)

2193	1/16	466gr	18,0°	17,780°	17,125°	18,155°	20768c
2194	1/16	466	18,0	17,782	17,410	18,300	20736
2195	1/8	472	19,5	18,650	18,300	19,880	20790

(Cu^2O, 2 HJ Aq)

2196	1/8	478gr	18,4°	18,982°	18,360°	20,930°	33680c
2197	1/8	478	18,4	18,860	18,180	20,790	33860
2198	1/8	478	19,5	18,895	18,410	20,920	33650

Die Wärmetönung bei der Zersetzung von Kupferoxydul durch verdünnte Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure, welche 700—800 Mol. Wasser enthält, ist also

$(Cu^2O, 2\,HCl\,Aq) = 14660^c$
$(Cu^2O, 2\,HBr\,Aq) = 20760$
$(Cu^2O, 2\,HJ\,Aq) = 33730$

Die Wärmetönung ist grösser für die Jodwasserstoffsäure als für die Chlorwasserstoffsäure. Ein ähnliches Verhalten zeigen Quecksilberoxydul, Thalliumoxydul, Silberoxydul, Quecksilberoxyd und Bleioxyd, deren entsprechende Haloidverbindungen alle schwer löslich sind. Aus diesen Zahlen kann die Bildungswärme des Chlorürs, des Bromürs und des Jodürs berechnet werden, wenn diejenige des Kupferoxyduls bekannt ist.

5) Die Wärmetönung bei der Zersetzung von Kupferoxydul durch verdünnte Schwefelsäure. Während die Wasserstoffsäuren mit dem Kupferoxydul die entsprechenden Haloidverbindungen bilden, wirkt die verdünnte Schwefelsäure in der Art auf präcipitirtes Kupferoxydul, dass metallisches Kupfer und Kupfersulfat entstehen. Die Reaction verläuft ganz glatt.

Die Concentration der Säure war $SO_3 + 100\,H_2O$; in jedem Versuche wurde der obere Behälter des Calorimeters mit $\frac{1}{4}$ Molecül oder 470 Grm. beschickt, welches Gewicht einem Wasserwerth von 450 Grm. gleich ist. Das Kupferoxydul war im Wasser des unteren Behälters suspendirt; der Wasserwerth dieses Theils ist in der Tabelle mit b bezeichnet. Nach Vermischung der beiden Flüssigkeiten wurde die Menge des zersetzten Kupferoxyduls durch das Gewicht des in der Lösung enthaltenen wasserfreien Kupfersulfats bestimmt; dieses ist in der Tabelle mit a bezeichnet. Da die Reaction durch

$$Cu_2O + SO_4H_2\,Aq = Cu + CuSO_4\,Aq$$

dargestellt wird, so entspricht jedem Molecül Kupfersulfat oder 159,4 Grm. ein Mol. zersetztes Kupferoxydul. Die Berechnung der Wärmetönung für ein Molecül Oxydul geschieht deshalb nach der Formel

$$R = \frac{159{,}4}{a}\,[450\,(t_c - t_a) + b\,(t_c - t_b)].$$

Zwei Versuche wurden angestellt mit den folgenden Resultaten:

$(Cu^2O, SO^3\,Aq)$

No.	a	b	T	t_a	t_b	t_c	R
2199	22,80gr	490,5gr	19,1°	18,855°	18,455	20,955°	15170c
2200	13,04	478,0	19,1	18,805	18,425	19,945	15150

Das Mittel aus beiden Versuchen ist 15160c. Die calorische Reaction ist

$$(CuO, SO^3\,Aq) - (Cu, CuO) = 15160^c,$$

und da die erste Grösse 18800c ist, so wird

$$(Cu, CuO) = 3640^c$$

und ferner

$$(Cu^2, O) = (Cu, O) + (Cu, CuO) = 40800^c.$$

Den für die Bildungswärme des Kupferoxyduls gefundenen Werth habe ich durch die beiden folgenden Untersuchungen controlirt.

6) Wärmetönung bei der Oxydation von Kupferchlorür durch übermangansaures Kali. Wenn in verdünnter Chlorwasserstoffsäure suspendirtes Kupferchlorür mit einer Lösung von übermangansaurem Kali vermischt wird, so bildet sich Kupferchlorid, Manganchlorür, Chlorkalium und Wasser in folgender relativer Menge:

$$\begin{array}{|c|c|c|c|} Cu_{10}\,Cl_{10} & Mn_2 & K_2 & O_8 \\ Cl_{10} & Cl_4 & Cl_2 & H_{16} \end{array}$$

d. h. aus fünf Mol. Kupferchlorür, einem Mol. übermangansaures Kali und sechszehn Mol. Chlorwasserstoffsäure entstehen zehn Mol. Kupferchlorid, zwei Mol. Manganchlorür, zwei Mol. Chlorkalium und acht Mol. Wasser. In dem Versuche wurde ein kleiner Ueberschuss von Kupferchlorür benutzt, so dass die Uebermangansäure völlig reducirt wurde. Der obere Behälter enthielt $\frac{1}{125}$ Molecül $Mn_2\,O_8\,K_2$ und 437 Grm. Wasser; der untere Behälter dagegen etwa 12 Grm. Kupferoxydul, $\frac{1}{7}$ Mol. H Cl und 522,3 Grm. Wasser; der Wasserwerth des Behälters war 8 Grm. Da ein Mol. übermangansaures Kali fünf Mol. Kupferchlorür entspricht, so wird die Wärmetönung für ein Mol. Kupferchlorür nach der Formel

$$R = 25\,[437\,(t_c - t_a) + 530{,}3\,(t_c - t_b)]$$

berechnet. Die Versuche sind die folgenden:

$(Mn^2\,O^8\,K^2\,Aq\,,\,5\,Cu^2\,Cl^2\,,\,16\,H\,Cl\,Aq)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	R
2201	18,6°	18,695°	18,110°	20,950°	62275c
2202	18,6	18,220	17,735	20,500	61550

Das Mittel dieser beiden Versuche ist 61912c. Um die Wärmetönung kennen zu lernen, welche eintritt, wenn in Chlorwasserstoffsäure suspendirtes Kupferchlorür mit Wasser gemischt wird, wurde ganz derselbe Versuch unter Hinweglassung des übermangansauren Kalis wiederholt; die Berechnung der Versuche wird dieselbe wie oben.

No.	T	t_a	t_b	t_c	R
2203	18,0°	18,985°	17,700°	18,312°	750°
2204	18,0	18,610	17,810	18,210	925

Das Mittel ist 837°; wird diese Grösse von 61912° abgezogen, so erhält man für die oben besprochene Ueberführung des Kupferchlorürs in Kupferchlorid 61075°.

Nach meinen Untersuchungen über die Wärmetönung bei der Zersetzung des übermangansauren Kalis durch Chlorwasserstoffsäure in der Art, dass Chlor entwickelt wird, folgt, dass die Wärmetönung für jedes entwickelte Molecül Chlor 1457° beträgt (Band II, Seite 465), d. h. $11727 - 2\,(H, Cl, Aq) + (H^2, O)$. Von den in dem oben besprochenen Processe entwickelten 61075° stammen demnach 1457° von der Zersetzung des übermangansauren Kalis, während der Rest 59618° diejenige Wärmeentwicklung ist, welche der Reaction von gasförmigem Chlor auf in Wasser suspendirtes Kupferchlorür entspricht; d. h.

$$(Cu^2 Cl^2, Cl^2, Aq) = 59618°.$$

Lassen wir nun die vier Körper $Cu_2, 2\,Cl_2, H_2$ und O einerseits direkt Kupferchlorid und Wasser bilden, andererseits erst Kupferoxydul und Chlorwasserstoffsäure, alsdann aber diese beiden Körper sich in Kupferchlorür und Wasser umsetzen und zuletzt Chlor sich mit dem Kupferchlorür vereinigen, so wird die Wärmetönung in beiden Fällen gleich gross, nämlich

$$\left.\begin{array}{rl} x = & (Cu^2, O) \\ 78630 = & 2\,(H, Cl, Aq) \\ 14660 = & (Cu^2 O, 2\,H\,Cl\,Aq) \\ 59618 = & (Cu^2 Cl^2, Cl^2, Aq) \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} 2\,(Cu, Cl^2, Aq) = 125420° \\ (H^2, O) \quad\quad = 68360 \end{array}\right.$$

$$152908 + x \quad = \quad 193780°$$

Also wird

$$(Cu^2, O) = 193780° - 152908° = 40872°,$$

welcher Werth ganz mit dem oben aus der Zersetzung des Kupferoxyduls durch verdünnte Schwefelsäure gefundenen 40800° über-

einstimmt. Auch durch den folgenden Versuch ist dieselbe Grösse controlirt worden.

7) Wärmetönung bei der Reaction von Jodkalium auf schweflige Säure und Kupfersulfat in wässriger Lösung. Wenn $2CuSO_4, 2KJ$ und SO_2 in wässriger Lösung auf einander reagiren, so bildet sich bekanntlich Kupferjodür. Der obere Behälter enthielt $\frac{1}{18}$ Mol. $CuSO_4$ und 400 Grm. Wasser, der untere $\frac{1}{18}$ Mol. KJ, $\frac{1}{36}$ Mol. SO_2 und 400 Grm. Wasser. Die Wärmetönung wird für ein Mol. Cu_2J_2 nach der Formel

$$R = 36\,(400\,(t_c - t_a) + 408\,(t_c - t_b))$$

berechnet.

$(2\,CuSO^4Aq, K^2J^2Aq . SO^2Aq)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	R
2205	18,4°	18,682°	18,405°	19,530°	28728°
2206	18,4	18,620	18,335	19,460	28620

Das Mittel der beiden Resultate ist 28670°. Die Wärmetönung kann aus folgenden Gliedern zusammengesetzt gedacht werden:

$$28670^c = \begin{cases} -2(Cu,O,SO^2Aq) - 2(KOHAq, HJAq) & -111920^c - 27350^c \\ + \quad (Cu^2,O) \quad + \quad (Cu^2O, 2HJAq) & + \quad x \quad + 33730 \\ + \quad (SO^2Aq, O) \quad + (2KOHAq, 3SO^2Aq) & + \quad 63630 \quad + 29070 \end{cases}$$

Die den einzelnen Reactionen entsprechenden Werthe, so wie sie aus meinen Versuchen hervorgehen (vgl. Band I, Seite 135), sind rechts angegeben; durch Addition derselben wird

$$28670^c = (Cu^2, O) - 12840^c$$

oder $(Cu^2, O) = 41510^c$. Dieser Werth weicht um 600—700° Einheiten von den beiden oben gefundenen 40800 und 40872° ab; das Resultat kann aber nicht auf dieselbe Genauigkeit Anspruch machen, wie die beiden vorigen; denn in den Versuchen der ersten Reihe ist 0,225 Mol. Kupferoxydul im Calorimeter zersetzt; in der zweiten Reihe 0,080 Mol. Kupferchlorür in Chlorid übergeführt, in der dritten Reihe dagegen nur 0,055 Mol. Jodür gebildet. Bei der Berechnung der Mittelwerthe aus verschiedenen

Beobachtungsreihen ist auf die Quantität Rücksicht zu nehmen, weil die Genauigkeit der für ein Molecül berechneten Werthe mit der Menge der reagirenden Körper wächst. Der wahrscheinlichste Mittelwerth der drei Versuchsreihen wird 40810^c; die Bildungswärme des Kupferoxyduls ist also 40810^c.

8) Die Bildungswärme des Chlorürs, Bromürs und Jodürs des Kupfers. Aus der oben bestimmten Bildungswärme des Kupferoxyduls und der gleichfalls oben (4) gefundenen Wärmetönung bei der Reaction von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure auf Kupferoxydul berechnet sich nun die Bildungswärme des Kupferchlorürs, Bromürs und Jodürs; z. B.

$$(Cu^2,O) + 2(H,Cl,Aq) + (Cu^2O,2HClAq) = (Cu^2,Cl^2) + (H^2,O).$$

Die Berechnung folgt in schematischer Form.

Reaction	$R = Cl$	$R = Br$	$R = J$
(Cu^2,O)	40810^c	40810^c	40810^c
$2(H,R,Aq)$	78640	56760	26340
$(Cu^2O,2HRAq)$	14660	20760	33730
	134110^c	118330^c	100880^c
(H^2,O)	68360	68360	68360
(Cu^2,R^2)	65750^c	49970^c	32520^c

Vergleichen wir diese Werthe mit denjenigen, welche wir Seite 311 für Chlorid, Bromid und Jodid gefunden haben, so finden wir die der höheren Verbindungsstufe kleiner als die der niederen; denn es ist

$(Cu^2,Cl^2) = 65750^c$	$(Cu,Cl^2,Aq) = 62710^c$
$(Cu^2,Br^2) = 49970$	$(Cu,Br^2,Aq) = 40830$
$(Cu^2,J^2) = 32520$	$(Cu,J^2,Aq) = 10410.$

Die Differenz beträgt 3040, 9140 und 22110^c; sie ist demnach am kleinsten für die Chlorverbindungen, am grössten für die Jodverbindungen, und folglich geht die höhere Verbindung durch Aufnahme von Metall in die niedere Verbindung unter Wärmeentwicklung über, z. B. Chlorid in Chlorür. Wird aber die niedere Verbindung durch Chlor,

Brom oder Jod in die höhere Verbindung übergeführt, z. B. Chlorür durch Chlor in Chlorid, dann beträgt die Wärmetönung

für die Chlorverbindung + 59670^c
„ „ Bromverbindung + 31690
„ „ Jodverbindung — 11700

z. B. $2.62710^c - 65750 = 59670^c$ u. s. w. Chlorür geht bekanntlich leicht durch Chlor und Wasser in Chlorid über, ebenso das Bromür durch Brom, und in diesen Fällen ist die Reaction auch von einer Wärmeentwicklung begleitet. Dagegen würde eine Ueberführung von Kupferjodür durch Jod in Jodid von einer starken Wärmeabsorption (— 11700^c) begleitet sein; die Reaction findet bekanntlich nicht statt; im Gegentheil zersetzen sich zwei Molecüle Kupferjodid unter Abtrennung von einem Molecül Jod in Kupferjodid, und zwar unter einer Wärmeentwicklung von 11700^c. Theorie und Erfahrung stimmen demnach auch hier überein.

Sehr stark concentrirte Chlorwasserstoffsäure zersetzt sich bekanntlich in der Siedehitze durch Kupfer unter Entwicklung von Wasserstoff, wobei sich Kupferchlorür bildet. Nun ist die Bildungswärme der concentrirten Chlorwasserstoffsäure 69000^c für zwei Molecüle, während diejenige des Kupferchlorürs 65750^c beträgt und demnach um 3250^c geringer ist; der Unterschied möchte aber wohl durch die höhere Temperatur und durch die Löslichkeit des Chlorürs in concentrirter Chlorwasserstoffsäure ausgeglichen werden. Sehr leicht findet die Reaction statt, wenn platinirtes Kupfer mit Chlorwasserstoffsäure erwärmt wird, und eine ähnliche Reaction zeigt die Bromwasserstoffsäure.

9) Thermochemische Daten des Kupfers.

Reaction	Wärmetönung	Product	Lösungswärme des Products
(Cu^2, Cl^2)	65750^c	$Cu_2 Cl_2$	
(Cu^2, Br^2)	49970	$Cu_2 Br_2$	
(Cu^2, J^2)	32520	$Cu_2 J_2$	
$(Cu^2 Cl^2, Cl^2)$	37510	$2\,Cu\,Cl_2$	
$(Cu^2 Br^2, Br^2)$	15190	$2\,Cu\,Br_2$	
(Cu, Cl^2)	51630	$Cu\,Cl_2$	+ 11080^c
$(Cu, Cl^2, 2\,H^2O)$	58500	$Cu\,Cl_2 . 2\,H_2O$	+ 4210

Reaction	Wärmetönung	Product	Lösungswärme des Products
$(Cu Cl^2, 2 H^2 O)$	6870^c	$Cu Cl_2 . 2 H_2 O$	+ 4210^c
(Cu, Br^2)	32580	$Cu Br_2$	+ 8250
(Cu^2, O)	40810	$Cu_2 O$	
(Cu, O)	37160	$Cu O$	
(Cu^2, S)	20270	$Cu_2 S$	
(Cu, S)	9760	$Cu S$	
$(Cu, O^2, S O^2)$	111490	$Cu S O_4$	+ 15800
$(Cu O, S O^3)$	42170		
$(Cu S O_4, H_2 O)$	6460	$Cu S O_4 . H_2 O$	+ 9340
$(Cu S O_4, 5 H^2 O)$	18550	$Cu S O_4 . 5 H_2 O$	— 2750
$(Cu, O^2, 2 S O^2, 5 H^2 O)$	126250	$Cu S_2 O_6 . 5 H_2 O$	— 4870
$(Cu, O^2, 2 N O^2, 6 H^2 O)$	96950	$Cu N_2 O_6 . 6 H_2 O$	— 10710
$(K^2 S O^4, Cu S O^4)$	20	$K_2 Cu (S O_4)_2$	+ 9400
$(K^2 S O^4, Cu S O^4, 6 H^2 O)$	22990	$K_2 Cu (S O_4)_2 . 6 H_2 O$	— 13570
$(Cu^2 O, 2 H Cl)$	49300	Festes Kupferhaloid und Wasser	
$(Cu^2 O, 2 H Br)$	60640		
$(Cu^2 O, 2 H J)$	72150		
$(Cu^2 O, 2 H Cl Aq)$	14660		
$(Cu^2 O, 2 H Br Aq)$	20760		
$(Cu^2 O, 2 H J Aq)$	33730		
$(Cu O, 2 H Cl Aq)$	15270	Neutralisation des wasserfreien Oxyds	
$(Cu O, 2 H Br Aq)$			
$(Cu O, H^2 S O^4 Aq)$	18800		
$(Cu O, 2 H N O^3 Aq)$	15250		
$(Cu O, 2 H Cl O^3 Aq)$	15910		
$(Cu O, 2 C^2 H^5 . S O^4 H Aq)$	15200		
$(Cu O, 2 C^2 H^4 O^2 Aq)$	13180		
(Cu, Cl^2, Aq)	62710	$Cu Cl_2 Aq$	
(Cu, Br^2, Aq)	40830	$Cu Br_2 Aq$	
(Cu, J^2, Aq)	(10410)	$Cu J_2 Aq$	
$(Cu, O, H^2 S O^4 Aq)$	55960	$Cu S O_4 Aq$	
$(Cu, O, 2H N O^3 Aq)$	52410	$Cu N_2 O_6 Aq$	

XV.

Zinn.

1) Lösungswärme des Zinnchlorids und des Kaliumzinnchlorids, sowie chemischer Charakter der wässrigen Lösung derselben. Die beträchtliche Wärmeentwicklung, welche beim Lösen von Zinnchlorid in Wasser auftritt, und die auf ein Mol. $SnCl_4$ den Werth 29920^c erreicht (Band I, Seite 225), deutet darauf hin, dass eine starke Zersetzung des Chlorids stattfindet. In der That zeigen auch die Versuche No. 436—438 über das Verhalten dieser Lösung gegenüber Natronhydratlösung, dass die wässrige Zinnchloridlösung fast als reine Chlorwasserstoffsäure reagirt; mit vier Mol. Natronhydrat versetzt, giebt sie eine Wärmemenge, die nur um 3090^c geringer ist als diejenige, welche der Neutralisation von vier Mol. Chlorwasserstoffsäure entspricht; der geringe Unterschied stammt selbstverständlich aus der reciproken Reaction der Chlorwasserstoffsäure auf das gebildete Zinnsäurehydrat.

In ähnlicher Weise verhält sich das Kaliumzinnchlorid beim Lösen in Wasser; auch dieses wird völlig zersetzt, und wie die Zinnchloridlösung als Zinnsäure und Chlorwasserstoffsäure zu betrachten ist, so wird diejenige des Kaliumzinnchlorids ausser diesen Zersetzungsproducten noch Chlorkalium enthalten. Deutlich geht die Zersetzung dieses Salzes daraus hervor, dass, während die wasserfreien Körper, $SnCl_4$ und KCl, sich mit einander unter einer Wärmeentwicklung von 24160^c verbinden, die Reaction zwischen den wässrigen Lösungen der beiden Körper eine Wärmeabsorption (— 250^c) zeigt, die zu gering ist, um auf eine chemische Reaction schliessen zu können (Band I, Seite 222).

Aus der Zinnchloridlösung scheidet sich bekanntlich der ganze Gehalt an Zinnsäure aus, wenn dieselbe mit verschiedenen Salzlösungen vermischt wird, besonders schnell bei der Anwendung einer äquivalenten Menge Natriumsulfat. Nach den Versuchen No. 439—440 ist diese Reaction von einer Wärmeabsorption begleitet, die sich vollständig durch die Reaction der Chlorwasserstoffsäure auf Natriumsulfat erklärt. Die durch Zersetzung

des Zinnchlorids entstandenen vier Molecüle Chlorwasserstoffsäure würden mit zwei Mol. Natriumsulfat nach dem Versuche No. 296 eine Wärmeabsorption von — 6730^c geben, während nach Versuch No. 440 die Zinnchloridlösung — 6180^c zeigt; die Präcipitation der Zinnsäure ist demnach dadurch veranlasst, dass die Chlorwasserstoffsäure das Natriumsulfat zersetzt, wodurch die Zinnsäure ihres Lösungsmittels beraubt wird, und es erklärt sich auch dadurch, warum die Fällung der Zinnlösung durch freie Schwefelsäure oder durch salpetersaures Salz nur sehr langsam erfolgt: denn hier findet keine oder, wegen der grossen Avidität der Salpetersäure, eine nur sehr langsame und stark beschränkte Bindung der Chlorwasserstoffsäure statt.

Gegen Natronhydrat verhält sich das Zinnsäurehydrat wie eine sehr schwache Säure, denn wenn eine wässrige Lösung von Zinnchlorid durch einen Ueberschuss von Natronhydrat (z. B. 8 Na O H auf 1 Mol. $Sn Cl_4$) zersetzt wird, wodurch eine klare Lösung von Chlornatrium und zinnsaurem Natron entsteht, so ist die Wärmetönung nur um 9570^c grösser, als wenn vier Mol. Natronhydrat die vollständige Abscheidung des Zinnsäurehydrats aus der Lösung hervorbringen. Der Ueberschuss, 9570^c, entspricht also der Wärmetönung bei der Lösung des Zinnsäurehydrats in vier Mol. Natronhydratlösung. Die geringen Wärmemengen, welche sowohl Natron- als Chlorwasserstoff in wässrigen Lösungen mit Zinnsäurehydrat entwickeln, zeigen, dass dieser Körper nur ein schwaches Verbindungsbestreben besitzt.

2) Lösungswärme des Zinnchlorürs. Sowohl das wasserfreie als das krystallisirte Zinnchlorür zersetzen sich ziemlich leicht beim Auflösen in Wasser, und die Lösung wird deshalb nicht ganz klar; die Zersetzung ist aber nur gering und übt deshalb auch einen nur geringen Einfluss auf das Resultat. In den folgenden Tabellen bezeichnet

- b das benutzte Gewicht Wasser in Grammen;
- p den Wasserwerth des Calorimeters in Grammen;
- a das Gewicht der benutzten Substanz in Grammen;
- R die Wärmetönung für ein Molecül;
- t_1 und t_2 die Temperatur des Wassers vor und nach dem Versuche;

No.		b	p	a	t_1	t_2	R
2207	$SnCl^2$, Aq	800	8	26,15	16,800°	16,860°	+ 350
2208		800	8	30,98	16,850	16,920	+ 345
2209	$SnCl^2 . 2H^2O$, Aq	445,5	5	28,12	19,175	17,710	−5280
2210		445,5	5	28,12	19,080	17,610	−5296

Die Berechnung geschieht wie gewöhnlich nach der Formel

$$R = (b + p)(t_2 - t_1)\frac{m}{a},$$

in welcher m das Moleculargewicht der Verbindung bezeichnet. Das wasserfreie Chlorür löst sich also mit Wärmeentwicklung, das wasserhaltige dagegen mit Wärmeabsorption. Die Wärmeentwicklung ist aber für das wasserfreie Chlorür sehr gering, besonders im Vergleiche mit derjenigen des Chlorids, nämlich 350° gegenüber 29920° für das Chlorid.

Nach diesen Versuchen wird die Lösungswärme des krystallisirten Zinnchlorürs −5290°; da eine geringe Zersetzung beim Lösen eintritt, so bestimmte ich dieselbe Grösse durch Lösen des Salzes in verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Man erhält durch Lösung eines Molecüls des krystallisirten Salzes in einem Molecül einer 300 Molecüle Wasser enthaltenden Chlorwasserstoffsäure eine völlig klare Lösung und die folgende Wärmetönung:

No.		b	p	a	t_1	t_2	R
2211	$SnCl^2 . 2H^2O$, HClAq	900	8	37,50	17,770	16,770	−5450°

Die Wärmetönung beim Lösen des krystallisirten Zinnchlorürs in verdünnter Chlorwasserstoffsäure ist also −5450°, während beim Lösen in Wasser eine Wärmetönung von −5290° beobachtet wurde. Man darf wohl daraus schliessen, dass Chlorwasserstoffsäure fast ohne Wirkung auf die Zinnchlorürlösung ist; als Mittelwerth der beiden Bestimmungen findet man dann

$$(SnCl^2 . 2H^2O, Aq) = -5370°.$$

Aus den für die Lösungswärme des wasserfreien und des wasserhaltigen Chlorürs gefundenen Werthen folgt für die Wärmetönung bei der Verbindung des wasserfreien Chlorürs mit zwei Molecülen Wasser, 5720^c.

3) Zersetzung von Zinnchlorür durch Natronhydrat in wässriger Lösung. Zinnoxydulhydrat wird sowohl von Natron als von Chlorwasserstoffsäure gelöst. Aus den folgenden Versuchen geht die Wärmetönung dieser Reactionen hervor. Eine Lösung von Zinnchlorür wurde mit einer äquivalenten Lösung von Natronhydrat niedergeschlagen; die Lösungen hatten die Concentration $Sn Cl_2 + 200 H_2 O$ und $Na O H + 100 H_2 O$. Aus der beobachteten Wärmetönung folgt die Neutralisationswärme des Zinnoxydulhydrats für Chlorwasserstoffsäure; anderseits wurde eine Lösung $H Cl + Sn Cl_2 + 300 H_2 O$ mit sechs Molecülen der Lösung $Na O H + 100 H_2 O$ versetzt, wodurch das Zinnoxydul sich im überschüssigen Natronhydrat löst; aus der beobachteten Wärmetönung folgt diejenige für die Reaction von Zinnoxydul und Natronhydrat. Die Versuche sind in gewöhnlicher Art nach der Mischungsmethode ausgeführt; in der ersten Versuchsreihe wurde in jedem Versuch $\frac{1}{8}$ Mol. $Sn Cl_2$ und $\frac{1}{4}$ Mol. $Na O H$, in der letzten Versuchsreihe $\frac{1}{18}$ Mol. $Sn Cl_3 H$ und $\frac{1}{3}$ Mol. $Na O H$ verwendet. Die Berechnung geschieht nach der Formel

$$R = \frac{1}{s}[a(t_c - t_b) + (b + 8)(t_c - t_b)],$$

in welcher a und b die Wassermenge des oberen und des unteren Behälters bedeuten.

$(Sn Cl^2 Aq, 2 Na O H Aq)$

No.	a	b	T	t_a	t_b	t_c	s	R
2212	450	450	19,0°	19,390°	17,800°	21,990°	$\frac{1}{8}$	24704^c
2213	450	450	19,0	19,225	17,640	21,830	$\frac{1}{8}$	24736
				$(Sn Cl^3 H Aq, 6 Na O H Aq)$				
2214	300	600	18,5	18,110	18,650	20,842	$\frac{1}{18}$	38736
2215	300	600	18,5	18,105	18,515	20,763	$\frac{1}{18}$	38952

Die Reaction ist in der ersten Versuchsreihe

$$R = -(Sn O^2 H^2, 2 H Cl Aq) + 2 (Na O H Aq, H Cl Aq)$$

und in der zweiten Versuchsreihe

$$R = \begin{cases} -(Sn O^2 H^2, 3 H Cl Aq) + 3 (Na O H Aq, H Cl Aq) \\ \qquad + (Sn O^2 H^2, 3 Na O H Aq) \end{cases}$$

Da die Neutralisationswärme für Natron und Chlorwasserstoffsäure 13745^c beträgt, so erhalten wir folgende Werthe:

$$(Sn O^2 H^2, 2 H Cl Aq) = 2770^c$$
$$(Sn O^2 H^2, 3 Na O H Aq) = 215,$$

d. h. die Wärmetönung, welche die Lösung von Zinnoxydulhydrat in verdünnter Chlorwasserstoffsäure begleitet, beträgt 2770^c oder nur $\frac{1}{10}$ der Neutralisationswärme einer äquivalenten Natronlösung; ferner die Wärmetönung beim Auflösen von Zinnoxydulhydrat in Natronlösung ist verschwindend klein, nur 215^c. Vergleichen wir hiermit die für das Zinnoxydhydrat gefundenen Werthe:

$$(Sn O^4 H^4, 4 H Cl Aq) = 3110^c$$
$$(Sn O^4 H^4, 4 Na O H Aq) = 9560$$

so zeigt sich, dass sowohl das Oxydul als das Oxydhydrat des Zinns beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure und in Natronlauge nur eine geringe Wärmemenge entwickeln, dass aber beim Oxydul die Chlorwasserstoffsäure, beim Oxyd das Natronhydrat die grössere Wärmemenge giebt, was auch damit im Einklang steht, dass man das Oxydul als Basis, das Oxyd als Säure betrachtet, obgleich der basische oder saure Charakter bei keinem dieser Oxyde scharf hervortritt.

4) Zersetzung von Zinnchlorür durch metallisches Zink. Eine wässrige oder schwach saure Lösung von Zinnchlorür wird leicht in der Kälte durch Zink zersetzt, indem Zinn sich metallisch niederschlägt. Das Gewicht des ausgeschiedenen Zinns direkt durch Wägung zu bestimmen, ist mit Schwierigkeiten verbunden; dagegen ist es leichter, die gelöste Zinkmenge zu erhalten. Die Methode erlaubt keine sehr scharfe Bestimmung; eine Zersetzung auf nassem Wege lässt sich aber nicht leicht in anderer Weise durchführen; ich habe deshalb aus einer grösseren Anzahl von

Versuchen unter abgeänderten Verhältnissen einen wahrscheinlich genauen Mittelwerth zu erzielen gesucht.

In den folgenden Tabellen bezeichnet m dasjenige Gewicht der Zinnlösung, welches ein Mol. $SnCl_2$ enthält, A das benutzte Gewicht derselben, a den der Lösung entsprechenden Wasserwerth und n das Gewicht des gelösten Zinks. Die Berechnung geschieht nach der Formel

$$R = (a + p)(t_2 - t_1)\frac{65{,}0}{n}$$

indem 65 als Atomgewicht des Zinks angenommen ist.

$(SnCl^2 Aq, Zn)$

No.	m	A	a	p	n	T	t_1	t_2	R
2216	7200	800	774,8	20	2,00	17,8°	17,355°	18,633°	33010c
2217	7200	800	774,8	20	1,40	17,8	17,112	18,020	33510
2218	5825	1456	1400	26	4,36	19,6	18,900	20,325	30290
2219	5825	1456	1400	26	5,11	19,2	18,312	20,135	33070
					$(SnCl^3 H Aq, Zn)$				
2220	3450	800	740,8	20	4,145	17,9	16,620	19,180	30540
2221	3450	800	740,8	20	4,46	17,8	16,610	19,220	28940
2222	3555	1500	1392	26	9,81	18,5	17,185	20,480	30960
2223	4700	1470	1400	26	8,98	18,0	16,485	19,710	33290

Die Resultate der einzelnen Versuche weichen etwas sehr von einander ab; ich habe aber grössere Uebereinstimmung nicht erreichen können und nehme deshalb den Mittelwerth aller acht Versuche, in welchen im Ganzen 40,26 Grm. Zink gelöst wurden, als den wahrscheinlichen Werth an; es wird demnach

$$(Zn, Cl^2, Aq) - (Sn, Cl^2, Aq) = 31700^c.$$

Da nun das erste Glied 112840^c beträgt, so wird die Bildungswärme des Zinnchlorürs in wässriger Lösung

$$(Sn, Cl^2, Aq) = 81140^c.$$

Ferner ist nach meinen Untersuchungen (Band II, Seite 448)

$$(SnCl^2 Aq, Cl^2) = 76030^c,$$

und wird die Bildungswärme des Zinnchlorids in wässriger Lösung

$$(Sn, Cl^4, Aq) = 157170^c.$$

Aus diesen beiden Werthen berechnet man nun in bekannter Art, mit Hülfe der oben gefundenen Wärmetönungen für die Lösung der wasserfreien Chloride und der Neutralisationswärme der Oxyde, die Wärmetönungen der hierher gehörenden Reactionen.

5) Thermochemische Daten des Zinns.

Reaction	Wärmetönung	Product	Lösungswärme des Products
(Sn, Cl^2)	80790^c	$SnCl_2$	+ 350^c
$(Sn, Cl^2, 2H^2O)$	86510	$SnCl_2 . 2H_2O$	— 5370
$(SnCl^2, 2H^2O)$	5720		
$(Sn, Cl^2, 2KCl, H^2O)$	85680	$K_2SnCl_4 . H_2O$	— 13420
$(SnCl^2, 2KCl, H^2O)$	4890		
$(SnCl^2, Cl^2)$	46460	$SnCl_4$	+ 29920
(Sn, Cl^4)	127250		
$(Sn, Cl^4, 2KCl)$	151410	K_2SnCl_6	— 3380
$(SnCl^4, 2KCl)$	24160		
(Sn, O, H^2O)	68090	SnO_2H_2	
(Sn, O^2, H^2O)	133500	$SnO_2 . H_2O$	
(SnO^2H^2, O)	65410		
(Sn, Cl^2, Aq)	81140	$Sn''Cl_2 Aq$	
(Sn, Cl^4, Aq)	157170	$SnCl_4 Aq$	
$(SnCl^2 Aq, Cl^2)$	76030		
$(Sn : 2HCl Aq)$	2510	$SnCl_2 Aq + H_2$	
$(SnO^2H^2, 2HCl Aq)$	2770	Lösung	
$(SnO^3H^2, 4HCl Aq)$	3110		
$(SnO^2H^2, 2NaOH Aq)$	215		
$(SnO^3H^2, 4NaOH Aq)$	9560		
$(SnCl^4 Aq, 2KCl Aq)$	— 250	$K_2SnCl_6 Aq$	

XVI.
Blei.

1) Zersetzung von Bleiacetat durch Zink. Blei zersetzt Wasser unter Entwicklung von Wasserstoff, wenn es feingepulvert mit nicht zu stark verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure erwärmt wird; da die Reaction aber nicht bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet, so lässt sie sich nicht für thermochemische Messungen benutzen.

Zur Bestimmung der Affinität des Bleies zum Sauerstoff habe ich deshalb die Zersetzung des in Wasser gelösten Bleiacetats durch Zink verwandt. Diese Reaction verläuft sehr regelmässig und ohne Nebenreactionen, wenn man dafür Sorge trägt, dass die Lösung des Bleiacetats eine geringe Menge freier Essigsäure enthält. Die von mir benutzte Lösung hatte die Concentration $Pb(C_2H_3O_2)_2 + 400\,H_2O$. Für jeden Versuch wurden 1700 Grm. der Lösung gebraucht; da ihre specifische Wärme 0,963 beträgt, so entspricht dieses Gewicht 1637,1 Grm. Wasser. Der Wasserwerth des Gefässes und des für die Reduction benutzten Zinkes betrug 69,8 Grm., und der Wasserwerth der ganzen erwärmten Masse ist demnach 1706,9 Grm. Das Gewicht des gelösten Zinkes, welches in den Tabellen mit a bezeichnet ist, war in beiden Versuchen 6,75 und 6,84 Grm. Die übrigen Bezeichnungen sind die üblichen, und die Berechnung geschieht nach der Formel:

$$R = 1706{,}9\,(t_b - t_a)\frac{65}{a},$$

in der 65 das Atomgewicht des Zinks ist und R die Wärmetönung für ein Atom gelöstes Zink oder präcipitirtes Blei.

$(Pb\,C^4H^6O^4\,Aq : Zn)$

No.	T	t_a	t_b	a	R
2224	18,1°	17,030°	19,165°	6,75gr	35095c
2225	19,0	17,615	19,760	6,84	34800

Das Mittel der beiden Versuche ist 34950^c und bezeichnet die Differenz der Bildungswärme des Zink- und des Bleiacetats. Da nun (vergl. Seite 175 ff.)

$$(Zn, O, H^2O = 82680^c$$
$$(Zn\,O^2H^2, 2\,C^2H^4O^2Aq) = 18030,$$

so wird die Bildungswärme des Zinkacetats aus Metall, Sauerstoff und Säure

$$(Zn, O, 2\,C^2H^4O^2Aq) = 100710^c.$$

Diejenige des Bleiacetats ist um 34950^c geringer oder

$$(Pb, O, 2\,C^2H^4O^2Aq) = 65760^c.$$

Wird nun von diesem Werthe die Neutralisationswärme des Salzes oder

$$(Pb\,O, 2\,C^2H^4O^2Aq) = 15460^c$$

abgezogen, so folgt für die Bildungswärme des wasserfreien Bleioxyds

$$(Pb, O) = 50300^c.$$

Die Zersetzung des Bleiacetats durch Zink ist schon früher untersucht worden; während ich oben für diese Reaction 34950^c fand, gaben die Versuche von Favre 31200^c und diejenigen von Andrews 37710^c. Die aus diesen Zahlen berechnete Bildungswärme des Bleioxyds ist resp. 54050^c und 47540^c, während ich oben 50300^c gefunden habe.

2) Lösungswärme des Chlorbleies und des Brombleies. Obgleich diese beiden Körper in Wasser ziemlich schwer löslich sind, so lässt sich doch die Lösungswärme durch den Versuch direkt messen. Die Versuche wurden nach der Mischungsmethode angestellt; der obere Behälter enthielt in jedem Versuche 450 Grm. Wasser, der untere Behälter dagegen eine gesättigte Lösung des Chlorids oder Bromids mit einem Ueberschuss desselben Körpers in der Flüssigkeit suspendirt; die Wassermenge betrug ebenfalls 450 Grm. Wird nun der Inhalt des oberen Behälters in den unteren entleert, so sättigen sich die hinzugekommenen 450 Grm. Wasser mit dem Bleihaloid, das in hinlänglicher Menge zugegen ist, um nicht völlig gelöst zu werden. Die

Wärmetönung entspricht demnach der Bildung einer 450 Grm. Wasser enthaltenden gesättigten Lösung des Haloidsalzes. Wird alsdann durch einen besonderen Versuch die Quantität des gelösten Chlor- und Brombleies durch Verdampfung eines bestimmten Gewichts der Flüssigkeit bestimmt, so lässt sich die Wärmetönung auf ein Mol. berechnen. Aus der Formel

$$r = 450\,(t_c - t_a) + 458\,(t_c - t_b)$$

berechnet man die in jedem Versuche stattfindende Wärmetönung.

$(PbCl^2, Aq)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	
2226	17,0°	17,320°	16,655°	16,880°	— 97,3	
2227	17,0	17,340	16,940	17,030	— 99,7	
2228	17,0	17,347	17,080	17,110	— 92,9	— 96,0
2229	17,0	17,120	16,900	16,905	— 94,5	
2230	17,0	17,030	16,945	16,880	— 95,8	

$(PbBr^2, Aq)$

2231	18,4°	18,570°	18,355°	18,355°	— 96,3	
2232	18,4	18,520	18,328	18,317	— 96,3	
2233	18,4	18,635	18,350	18,385	— 96,3	— 95,2
2234	18,4	18,600	18,426	18,410	— 92,7	
2235	18,4	18,610	18,450	18,425	— 94,5	

In beiden Versuchsreihen beobachtet man eine Wärmeabsorption; wenn 450 Grm. Wasser sich mit Chlorblei und Bromblei sättigen, so ist die Wärmetönung im ersten Falle — 96, im zweiten — 95°. Bezüglich der für solche Versuche nöthigen genauen Vergleichbarkeit der Thermometerangaben vergleiche man unten beim Thalliumchlorid (Seite 341 ff.).

Die Quantität des in 450 Grm. Wasser gelösten Bleihaloids betrug für Chlorblei 3,93 Grm., für Bromblei 3,48 Grm. Da $PbCl_2 = 278$ und $PbBr_2 = 367$, so wird die Lösungswärme der beiden Verbindungen auf ein Molecül

$$-\frac{278}{3{,}93} \cdot 96{,}0 = -\ 6796^c = (Pb\,Cl^2, Aq)$$

$$-\frac{367}{3{,}48} \cdot 95{,}2 = -\ 10040^c = (Pb\,Br^2, Aq).$$

Die Lösungswärme ist demnach in beiden Fällen sehr bedeutend. Berthelot giebt (Compt. rend. 77, 26) für das Chlorblei den Werth — 4000°, während ich — 6796° gefunden habe; der erstgenannte Werth beruht aber sicherlich auf einem Irrthum, wie ich unten zeigen werde.

3) Bildungswärme der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen des Bleies. Die Haloidverbindungen des Bleis wurden auf nassem Wege durch doppelte Zersetzung dargestellt. Eine Lösung von Bleinitrat von der Concentration $Pb\,N_2\,O_6 + 400\,H_2\,O$ wurde mit einer äquivalenten Menge einer Lösung von Chlor-, Brom- und Jodkalium, die ebenfalls für zwei Mol. K Cl u. s. w. 400 Mol. Wasser enthielt, niedergeschlagen und die Wärmetönung gemessen. Der Wasserwerth des Calorimeters war 8 Grm.; die Formel zur Berechnung

$$R = 16\,[450\,(t_c - t_a) + 458\,(t_c - t_b)],$$

da in jedem Versuche $\frac{1}{16}$ Mol. Bleinitrat benutzt wurde.

$(Pb\,N^2\,O^6\,Aq, 2\,K\,Cl\,Aq)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	R
2236	18,5°	18,390°	18,865°	18,725°	1382°
2237	18,5	18,250	18,610	18,535	1498
		$(Pb\,N^2\,O^6\,Aq, 2\,K\,Br\,Aq)$			
2238	18,5	18,315	18,640	18,815	4886
2239	18,5	18,245	18,415	18,680	5072
		$(Pb\,N^2\,O^6\,Aq, 2\,K\,J\,Aq)$			
2240	18,5	18,320	18,275	19,250	13848
2241	18,5	18,270	18,080	19,120	13741

Wegen der Löslichkeit des Bleichlorids und -bromids ist eine Berichtigung der erhaltenen Werthe nothwendig. Da ich oben die Lösungswärme dieser beiden Verbindungen bestimmt habe, so lässt sich der Werth berechnen, welchen die Wärmetönung erreicht haben würde, wenn die ganze Menge Chlor- und Brombleі niedergeschlagen worden wäre. Wir haben nämlich oben gefunden, dass der Präcipitation des in 450 Grm. Wasser gelösten Chlor- und Brombleies eine Wärmeentwicklung von 96,0 und 95,2^c entsprechen würde. Da die ganze Wassermenge in jedem Versuche 900 Grm. beträgt, so würde bei vollständiger Fällung des Chlor- und Brombleies die Wärmetönung

$$1440^c + 2.96.16 = 4512^c$$
$$4980 + 2.95.16 = 8020$$

gewesen sein.

Für das Chlorblei habe ich dieses Resultat durch die folgenden Versuche controlirt; in denselben wurden nämlich Lösungen von Bleinitrat und Chlorkalium von der doppelten Concentration, oder $Pb N_2 O_6 + 200 H_2 O$ und $2 K Cl + 200 H_2 O$ vermischt, und die Wärmetönung gemessen.

$(Pb N^2 O^6 Aq, 2 K Cl Aq)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	R
2242	18,2°	18,435°	17,755°	18,500°	2960^c
2243	18,2	18,380	17,725	18,450	2912

In der Berechnungsformel (Seite 331) ist hier 8 statt 16 zu setzen. Die Wassermenge beträgt ebenfalls 450 Grm. und entspricht $\frac{1}{8}$ Mol. Bleinitrat. Bei völliger Präcipitation würde die Wärmetönung demnach

$$2936^c + 2.96.8 = 4472^c$$

gewesen sein, während wir oben 4512^c für die schwächere Lösung fanden. Aber auch ohne Kenntniss der Lösungswärme des Chlorids konnte aus diesen beiden Versuchsreihen die Wärmetönung der vollständigen Fällung berechnet werden. Bezeichnen wir näm-

lich diesen Werth mit x, die Lösungswärme eines Molecüls Chlorblei mit y, und den Bruchtheil eines Molecüls Chlorblei, welcher in dem letzten Versuch gelöst bleibt, mit s, dann enthielt die resultirende Lösung des ersten Versuchs $2\,s$ Mol. Chlorblei gelöst; folglich wird

$$x = 2936^c + s.y = 1440^c + 2s.y,$$

und man findet dann

$$x = 4432^c,$$

während das Mittel der in den beiden Versuchsreihen aus der bekannten Lösungswärme des Chlorbleies berechneten Werthe 4492^c ist. Die Uebereinstimmung dieser nach ganz verschiedenen Methoden gefundenen Werthe zeigt, dass sowohl der Mittelwerth 4460^c für die Wärmetönung der Zersetzung des Bleinitrats mit Chlorkalium bei vollständiger Fällung als auch die oben gefundene Lösungswärme des Bleichlorids -6700^c der Wahrheit sehr nahe liegen müssen. Die von Berthelot l. c. bestimmte Lösungswärme des Chlorbleies -4000^c nähert sich sehr der Präcipitationswärme 4460^c, und hat wahrscheinlich eine Verwechselung dieses Werthes mit der Lösungswärme die ungenaue Zahl veranlasst.

Das Jodblei ist sehr schwer löslich in Wasser; die Lösungswärme lässt sich deshalb nicht direkt messen und für die Berechnung verwenden. Der oben gefundene Werth 13790^c ist demnach als ein Minimum zu betrachten, das nur wenig vom wahren Werthe abweicht. Für die drei Processe haben wir alsdann

$$\left.\begin{array}{l}(Pb\,N^2O^6\,Aq, 2\,K\,Cl\,Aq) = 4460^c \\ (Pb\,N^2O^6\,Aq, 2\,K\,Br\,Aq) = 8020 \\ (Pb\,N^2O^6\,Aq, 2\,K\,J\,Aq) = 13790\end{array}\right\} \text{vollständige Präcipitation.}$$

In bekannter Art berechnet man aus diesen Werthen die Bildungswärme des Chlor-, Brom- und Jodbleies, z. B.

$$4460^c = (Pb, Cl^2) + (K^2, O, N^2O^6Aq) - (Pb, O, N^2O^6Aq) - 2(K, Cl, Aq).$$

Nach den jetzt bekannten Werthen ist die folgende Berechnung schematisch durchgeführt.

Reaction	Q = Cl	Q = Br	Q = J
$(PbN^2O^6Aq, 2KQAq)$	4460^c	8020^c	13790^c
(Pb, O, N^2O^5Aq)	68070	68060	68070
$2(K, Q, Aq)$	202340	180460	150040
	274870^c	256550^c	231900^c
(K^2, O, N^2O^5Aq)	192100	192100	192100
(Pb, Q^2)	82770^c	64450^c	39800^c

Das Resultat ist

$$(Pb, Cl^2) = 82770^c$$
$$(Pb, Br^2) = 64450$$
$$(Pb, J^2) = 39800.$$

Die von Favre (Ann. chim. phys. [3] 37, 485) angegebenen Werthe 89460, 65600 und 46420^c weichen ziemlich stark von den meinigen ab; die Ursache ist zum Theil seine um 5000^c zu hoch ausgefallene Bestimmung der Oxydationswärme des Bleies.

4) Die Wärmetönung bei der Zersetzung der Wasserstoffsäuren des Chlors, Broms und Jods durch Bleioxyd lässt sich ebenfalls aus den Resultaten der zuletzt besprochenen Versuche berechnen, z. B.

$$(Pb, Cl^2) + (H^2, O) = (Pb, O) + 2(Cl, H) + (PbO, 2ClH).$$

Für die Wärmetönung der Reaction der gasförmigen Wasserstoffsäuren auf Bleioxyd bei normaler Temperatur findet man in dieser Weise

$$(PbO, 2HCl) = 56830^c$$
$$(PbO, 2HBr) = 65630$$
$$(PbO, 2HJ) = 69940,$$

für die Wärmetönung bei der Reaction der in Wasser gelösten Säuren auf Bleioxyd, wenn eine vollständige Präcipitation des Bleihaloids stattfindet,

$$\left.\begin{array}{l}(PbO, 2HClAq) = 22190^c \\ (PbO, 2HBrAq) = 25750 \\ (PbO, 2HJAq) = 31520\end{array}\right\} \text{vollständige Präcipitation,}$$

und endlich für die Wärmetönung bei derselben Reaction, wenn der Verdünnungsgrad ein solcher ist, dass kein Niederschlag entsteht,

$$\left.\begin{array}{l}(PbO, 2HClAq) = 15390^c \\ (PbO, 2HBrAq) = 15710\end{array}\right\} \text{ohne Präcipitation;}$$

für die Jodwasserstoffsäure habe ich diesen Werth nicht messen können.

Während die Wärmetönung der Reaction des Bleioxyds auf die Haloidwasserstoffsäuren grösser für die Jod- als für die Bromwasserstoffsäure und grösser für diese als für die Chlorwasserstoffsäure ist, wenn die entstandene Verbindung sich in fester Form abscheidet, wird sie für Chlor- und Bromwasserstoffsäure fast gleich gross, wenn das gebildete Chlor- oder Bromblei in die Lösung übergeht. Die Ursache der ungleichen Wärmetönung ist demnach wesentlich in der ungleichen Lösungswärme der Körper zu suchen.

5) Blei ist ein wasserzersetzendes Metall, denn es zersetzt die verdünnte Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure unter Wasserstoffentwicklung. Wird Blei mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so findet bei einer gewissen Concentration der Säure eine Entwicklung von Wasserstoff statt; durch fortgesetzte Concentration der Säure ändert sich allmählich die Reaction, es treten nach einander Schwefelwasserstoff, Schwefel und zuletzt schweflige Säure auf (vergl. Pogg. Ann. 92, 44). Die Bildung von Schwefel mag als eine secundäre Wirkung betrachtet werden, und hat demnach die Reaction drei Hauptphasen: Entwicklung von Wasserstoff, von Schwefelwasserstoff und von schwefliger Säure. Wir wollen die diesen Reactionen entsprechenden Wärmetönungen zu bestimmen suchen. Die Reaction ist in den drei Fällen

$$Pb + H_2SO_4 + rH_2O = PbSO_4 + H_2 + rH_2O$$

$$Pb + \tfrac{5}{4}(H_2SO_4 + xH_2O) = PbSO_4 + \tfrac{1}{4}H_2S + (\tfrac{5}{4}x + 1)H_2O$$

$$Pb + 2(H_2SO_4 + yH_2O) = PbSO_4 + SO_2 + 2(1 + y)H_2O.$$

Erinnern wir nun, dass

$$\begin{aligned}(Pb, O, SO^3 Aq) &= 73800^c\\ (H^2, O) &= 68360\\ (SH^2, O^4, Aq) &= 206030\\ (SO^2, O, Aq) &= 71330\end{aligned}$$

und ferner, dass

$$\begin{aligned}(SH^2, O^4, x H^2O) &+ (H^2SO^4 . x H_2O, Aq) = (H^2S, O^4, Aq)\\ (SO^2, O, (1+y)H_2O) &+ (H^2SO^4 . y H_2O, Aq) = (SO^2, O, Aq),\end{aligned}$$

so erhalten wir für die Wärmetönung der drei Reactionen für jedes Molecül gebildetes Bleisulfat unter Entwicklung

von Wasserstoff $73800^c - 68360^c + (H^2SO^4 . r H^2O, Aq)$

„ Schwefelwasserstoff $73800 - 51510 + \frac{5}{4}(H^2SO^4 . x H^2O, Aq)$

„ schwefliger Säure $73800 - 71330 + 2(H^2SO^4 . y H^2O, Aq)$

Die Entwicklung von Wasserstoff mag bei einer etwa zehn Molecül Wasser enthaltenden Säure beginnen, diejenige des Schwefelwasserstoffs bei einer etwa vier Molecül Wasser enthaltenden, und für die Entwicklung der schwefligen Säure wollen wir die Säure mit einem Molecül Wasser annehmen. Bezeichnet nun Aq 400 Molecül Wasser, und steht ferner, wie oben besprochen, für r, x und y beziehungsweise 9, 3 und 0, dann wird die Wärmetönung

$$\begin{aligned}\text{für Wasserstoff} &\quad 5440^c + 2360^c = 7800^c\\ \text{„ Schwefelwasserstoff} &\quad 22290 + 7720 = 30010\\ \text{„ schweflige Säure} &\quad 2470 + 34630 = 37100\end{aligned}$$

Die Wärmeentwicklung wächst demnach mit der sich bei zunehmender Temperatur und Concentration der Säure ändernden Reaction. Wir haben hier ein weiteres Beispiel des in Band II, Seite 473 entwickelten Princips des Minimums von Energieentbindung bei niederer Temperatur und geringerer Concentration (vergl auch Band II, Seite 501).

Dass auch die Wasserstoffsäuren von Blei unter Wärmeentwicklung zersetzt werden, folgt ebenfalls aus den mitgetheilten Zahlen, denn die Wärmetönung ist die Differenz

der Bildungswärme der Blei- und Wasserstoffverbindung des Haloids; sie beträgt für die verdünnten Säuren

bei Chlorwasserstoffsäure	82770^c	— 78640^c	= 4130^c
„ Bromwasserstoffsäure	64450	— 56760	= 7690
„ Jodwasserstoffsäure	39800	— 26340	= 13460

und mit wachsender Concentration der Säuren wird die Wärmetönung noch bedeutender. Dass alle drei Werthe genau um 330^c kleiner sind als die entsprechenden Wärmetönungen bei der Zersetzung von Chlor-, Brom- und Jodkalium durch salpetersaures Bleioxyd und ebenfalls alle drei genau um 18060^c kleiner als die Wärmetönung bei der Reaction von Bleioxyd auf die drei Wasserstoffsäuren in wässriger Lösung, ist nur eine nothwendige Folge der auftretenden Reactionen, von welchen mehrere gemeinschaftlich sind, wie die Zergliederung der Processe leicht zeigen wird.

6) Thermochemische Daten des Bleis.

Reaction	Wärmetönung	Product	Lösungswärme des Products
(Pb, Cl^2)	82770^c	$PbCl_2$	— 6800^c
(Pb, Br^2)	64450	$PbBr_2$	— 10040
(Pb, J^2)	39800	PbJ_2	
(Pb, O)	50300	PbO	
(Pb, S)	20430	PbS	
(Pb, S, O^4)	216210	$PbSO_4$	
(PbS, O^4)	195780		
(Pb, O^2, SO^2)	145130		
(PbO, SO^3)	62670		
(Pb, N^2, O^6)	105460	PbN_2O_6	— 7600
$(Pb, O^2, 2NO^2)$	109470		
(Pb, H, O^2, NO^2)	118160	$PbO.NO_3H$	
(PbO, HNO^3)	24250		
(Pb, C, O^3)	169840	$PbCO_3$	
(Pb, O^2, CO)	140840		
(Pb, O, CO^2)	72880		
(PbO, CO^2)	22580		

Reaction	Wärmetönung	Product	Lösungswärme des Products
(Pb O, 2 H Cl)	56830^{c}	$PbCl_2 + H_2O$	
(Pb O, 2 H Br)	65630	$PbBr_2 + H_2O$	
(Pb O, 2 H J)	69940	$PbJ_2 + H_2O$	
(Pb N^2O^6 Aq, 2 K Cl Aq)	4460	vollständige Präcipitation	
(Pb N^2O^6 Aq, 2 K Br Aq)	8020		
(Pb N^2O^6 Aq, 2 K J Aq)	13790		
(Pb N^2O^6 Aq, H^2S Aq)	11420		
(Pb, Cl^2, Aq)	75970	$PbCl_2$ Aq	
(Pb, Br^2, Aq)	54410	$PbBr_2$ Aq	
(Pb, O, H^2SO^4 Aq)	73800	$PbSO_4$	
(Pb, O, 2 H N O^3 Aq)	68070	$Pb(NO_3)_2$ Aq	
(Pb O, 2 $C^2H^4O^2$ Aq)	15470	neutr. gelöst. Salz	
(Pb O, $C^2H^4O^2$ Aq)	10440	basisches „ „	
(Pb O, 2 H Cl Aq)	15390	$PbCl_2$ Aq	
(Pb O, 2 H Br Aq)	15710	$PbBr_2$ Aq	
(Pb O, 2 N O^3 H Aq)	17770	$Pb(NO_3)_2$ Aq	
(Pb O, H N O^3 Aq)	16770	unlösl. basisch. Salz	vgl. Bd. I S. 377 ff.
(Pb O, H^2SO^4 Aq)	23380	$PbSO_4$	

XVII.

Thallium.

Das Thallium ist ein in mehrfacher Beziehung interessantes Metall. Durch seine geringe Affinität zum Sauerstoff und sein grosses specifisches Gewicht schliesst es sich dem Blei und anderen schweren Metallen an; durch die Löslichkeit seines Oxyduls und die Eigenschaften der Oxydulsalze, sowie durch die Beschaffenheit seines Spectrums reiht es sich dagegen an die Alkalimetalle

und Metalle der alkalischen Erden, durch die Schwerlöslichkeit seiner Haloidverbindungen erinnert es an Quecksilber, Silber und Kupfer, während es durch die Eigenschaften seines höheren Oxyds von allen diesen Metallen abweicht.

1) Lösungswärme des Thalliumoxyduls und des Thalliumoxydulhydrats. Sowohl das Thaliumoxydul als sein Hydrat lassen sich bekanntlich leicht darstellen; letzteres krystallisirt aus der Lösung desselben durch Concentration, ersteres wird durch Erhitzen des Hydrats unter Luftabschluss erhalten. Beide Körper lösen sich leicht in Wasser, und merkwürdigerweise lösen sich sowohl das Anhydrid, Tl_2O, als das Hydrat, TlOH, in Wasser unter ziemlich starker Wärmeabsorption.

Die Versuche wurden mit beiden Körpern in derselben Weise durchgeführt, indem ein ziemlich willkürliches Gewicht des zu untersuchenden Körpers in das Wasser des Calorimeters eingetragen, und die Wärmetönung gemessen wurde. Um das Gewicht des gelösten Körpers zu bestimmen, wurden die entstandenen Lösungen titrirt; es ist nämlich schwierig, sowohl das Anhydrid als das Hydrat ganz frei von Thalliumsesquioxyd zu erhalten, und man kann deshalb nicht das Gewicht des gelösten Körpers direkt bestimmen. Es bezeichnen:

$b + p$ den Wasserwerth des gefüllten Calorimeters (606 Grm.);
t_a und t_b die beobachteten Temperaturen;
S das Moleculargewicht der beim Titriren benutzten Salpetersäure, $N^2O^5Aq = 7319$ Grm.;
a das Gewicht der Lösung, welches
s Gramm der Säurelösung neutralisirt;
R die Wärmetönung auf ein Molecül des Körpers berechnet,

und zwar aus der Formel

$$R = (t_b - t_a) \cdot \frac{b+p}{b} \left(a \frac{S}{s} - m \right);$$

m ist für Tl_2O gleich 424 und für TlOH gleich 221 zu setzen; im letzten Falle muss ferner für S der halbe Werth oder 3659 Grm. genommen werden.

No.	m	t_a	t_b	a	s	R
2244	Tl_2O	19,025°	18,800°	50,08^{gr}	25,89^{gr}	— 3120
2245		19,118	18,900	50,09	25,79	— 3037
2246		19,140	18,945	50,10	22,82	— 3085
2247	TlOH	17,887	17,675	100,08	23,98	— 3222
2248		17,825	17,500	100,03	38,01	— 3090

Die Lösungswärme des Thalliumoxyduls und des Hydrats, sowie die Hydratwärme werden also

$$(Tl^2O, Aq) = -3080^c$$
$$2(TlOH, Aq) = -6310$$
$$(Tl^2O, H^2O) = +3230.$$

Das Thalliumoxydul trennt sich demnach ganz von den Alkalien bezüglich seines Verhaltens zum Wasser, dem gegenüber es nur eine äusserst geringe Affinität besitzt, denn ein Molecül Anhydrid und ein Molecül Wasser verbinden sich unter Entwicklung von 3230^c, wovon wenigstens 1440^c vom Uebergang des Wassers in den festen Zustand herrühren. Die Verbindung spaltet sich bekanntlich leicht bei höherer Temperatur. Ferner löst sich das Hydrat in Wasser unter Wärmeabsorption, während die Hydrate der Alkalien ebenso wie diejenigen der alkalischen Erden sich unter starker Wärmeentwicklung lösen.

Das Thalliumoxydul bildet bis jetzt das einzige Beispiel einer starken Basis, welche sich in Wasser unter Wärmeabsorption löst.

Als Lösungswärme des Nitrats und des Sulfats fanden wir Seite 188 und 190

$$(TlNO^3, Aq) = -9970^c$$
$$(Tl^2SO^4, Aq) = -8280.$$

Durch die beträchtlich negative Lösungswärme seiner Salze schliesst sich das Thallium den Alkalimetallen an, und diese Uebereinstimmung tritt noch deutlicher hervor durch die folgende Vergleichung der Lösungswärme des Nitrats und Sulfats desselben Metalls; aus derselben geht hervor, dass für äquivalente Mengen Salz die Differenz der Lösungswärme der beiden Gruppen von Salzen nahezu gleich gross ist.

	$R = Tl$	$R = K$	$R = Na$	$R = NH_4$
$(R^2N^2O^6, Aq)$	— 19940^c	— 17040^c	— 10060^c	— 12649^c
(R^2SO^4, Aq)	— 8280	— 6380	+ 460	— 2370
Differenz	— 11660^c	— 10660^c	— 10520^c	— 10270^c

2) Lösungswärme des Thalliumchlorürs. Bekanntlich ist das Chlorür ziemlich schwer löslich in Wasser und löst sich im getrockneten Zustande nur ziemlich langsam in Wasser; deshalb wurde präcipitirtes Chlorür mit Wasser angerührt, und diese Mischung mit einer gleichen Wassermenge vermischt, um die Wärmetönung zu bestimmen. Die Versuche wurden mit dem Mischungscalorimeter angestellt. Der untere Behälter enthielt Thalliumchlorür in 450 Grm. Wasser suspendirt, der obere Behälter dagegen nur Wasser, und zwar ebenfalls 450 Grm.; durch Vermischung der beiden Flüssigkeiten sättigt sich die letztgenannte Wassermenge mit Chlorür, so dass die Wärmetönung der Sättigung von 450 Grm. Wasser mit Chlorür entspricht. Da wegen der Schwerlöslichkeit des Chlorürs nur eine geringe Temperaturänderung entsteht, so ist durchaus nothwendig, zur genaueren Bestimmung ebensowohl aus einer grösseren Anzahl von Versuchen einen Mittelwerth zu suchen, als auch über die Vergleichbarkeit der Angaben der beiden Thermometer durchaus sicher zu sein. Ich benutze die Gelegenheit, um die Art, in welcher ich die beiden Thermometer bezüglich ihrer Angaben vergleiche, zu erläutern.

Wegen der ungleichen Verschiebung des Nullpunkts verschiedener Thermometer müssen dann und wann die Angaben verglichen werden, was selbstverständlich dadurch geschehen kann, dass man die beiden in die Flüssigkeit getauchten Thermometer gleichzeitig abliest. Diese Methode eignet sich aber besser zu der Untersuchung, ob die Thermometer überhaupt eine constante Differenz bei verschiedenen Temperaturen zeigen, als zur genauen Feststellung dieser Differenz. Genauer ist die folgende Methode zur Controle der Thermometerangaben. Das Resultat einer Reihe calorimetrischer Versuche, in welchen Wasser mit Wasser von ungefähr derselben Temperatur gemischt wird, müsste Null werden, wenn die Temperaturangaben völlig über-

einstimmend wären; wenn dieses nicht der Fall ist, so kann man aus der scheinbaren Wärmetönung die wahre Differenz berechnen. Ich lasse eine solche Reihe von Controlversuchen folgen, wie ich sie jährlich mehrmals zur Untersuchung meiner Thermometer anstelle. Jeder Behälter des Calorimeters ist mit 450 Grm. Wasser beschickt; der Wasserwerth des Calorimeters beträgt acht Gramm, und die scheinbare Wärmetönung ist demnach

$$R = 450\,(t_c - t_a) + 458\,(t_c - t_b).$$

Ich brauche kaum hinzuzufügen, dass allen Ablesungen der Thermometer ein gelindes Anklopfen derselben vorangeht, um einer wegen der Elasticität des Quecksilberbehälters anormalen Stellung des Quecksilberfadens zu entgehen.

No.	T	t_a	t_b	t_c	R
2249	17,9°	17,945°	17,912°	17,970°	38,3
2250	18,0	17,845	17,972	17,955	42,2
2251	18,1	17,880	17,933	17,950	39,6
2252	18,1	17,872	17,975	17,975	46,8
2253	18,4	18,812	18,000	18,440	33,8
2254	18,4	18,380	18,460	18,462	37,8
2255	18,4	18,155	18,490	18,372	46,0
2256	18,4	18,300	20,488	19,425	36,4
2257	18,5	19,080	19,350	19,260	39,8
2258	18,5	18,635	19,255	18,985	34,0
2259	18,5	18,915	18,400	18,700	41,1
2260	18,5	17,900	18,700	18,350	42,2

Die Summe der Resultate dieser zwölf Versuche beträgt 478,0 und die scheinbare Wärmetönung für jeden Versuch im Mittel 39,8. Die Differenz in den Angaben der beiden Thermometer ist demnach

$$\frac{39,8}{450} = 0,0884°,$$

d. h. bei gleicher Temperatur zeigt das Thermometer des oberen Behälters (t_a) eine um 0,0884° niedrigere Temperatur als das-

jenige des unteren Behälters (t_b). Sämmtliche mit dem ersten Thermometer gemessenen Temperaturen sind demnach um 0,0884° zu erhöhen, um mit den Angaben des zweiten Thermometers vergleichbar zu sein. Selbstverständlich sind die in allen übrigen Tabellen unter t_a angegebenen Temperaturen, wo nicht anders angegeben ist, mit Rücksicht auf den Unterschied der beiden Thermometer berichtigt. Die Grösse dieser Differenz ändert sich selbst bei älteren Thermometern mit der Zeit und muss deshalb öfters bestimmt werden.

Die Versuche zur Bestimmung der Lösungswärme des Thalliumchlorürs wurden nun ganz in derselben Weise angestellt, nur dass der untere Behälter im Wasser Thalliumchlorür suspendirt enthielt. Die Formel für die Berechnung ist demnach dieselbe wie oben, und da die Temperatur t_a die nöthige Berichtigung erhalten hat, so ist das Resultat die wahre Wärmetönung.

(Tl Cl, Aq)

No.	T	t_a	t_b	t_c	R
2261	18,0°	18,050°	18,000°	17,960°	— 58,3
2262	18,0	18,090	17,970	17,962	— 61,3
2263	18,0	18,190	17,920	17,985	— 62,5
2264	18,0	17,870	18,000	17,880	— 50,5
2265	18,4	18,805	18,635	18,665	— 49,7
2266	18,4	18,880	18,712	18,725	— 64,0
2267	18,4	18,810	18,750	18,715	— 58,2
2268	18,4	18,795	18,722	18,700	— 52,0
2269	18,4	18,745	18,705	18,664	— 54,6
2270	18,4	18,670	18,680	18,615	— 53,5

Die Summe der in diesen zehn Versuchen beobachteten Wärmetönungen ist — 564,6, im Mittel — 56,46. Die Quantität des gelösten Chlorürs wurde als Chlorsilber bestimmt; 1800 Grm. der entstandenen Lösung gaben 3,208 Grm. Chlorsilber. Da in jedem Versuche 450 Grm. Wasser sich mit Thallium sättigen, so entspricht das in jedem Versuche gelöste Chlorür 0,802 Grm.

Chlorsilber, und die Wärmetönung für ein Molecül Thalliumchlorür wird also

$$(\mathrm{TlCl, Aq}) = -56{,}46^{c} \cdot \frac{143{,}5}{0{,}802} = -10100^{c}.$$

Beim Auflösen von einem Mol. Thalliumchlorür, TlCl, werden 10100^{c} Wärmeeinheiten absorbirt; die Wärmeabsorption beträgt demnach mehr als das Doppelte derjenigen für Chlorkalium.

3) Neutralisationswärme des Thalliumoxyduls. Die Neutralisationswärme des Sulfats wurde (vergl. Band I, Seite 312 ff.) nach zwei Methoden bestimmt; theils direkt, theils indirekt durch Zersetzung des Sulfats durch Barythydrat; der direkte Versuch gab den Werth 31095^{c}, der indirekte Versuch 31168^{c}; die Neutralisationswärme des Thalliumsulfats ist demnach

$$(2\,\mathrm{TlOHAq}, \mathrm{H^2SO^4Aq}) = 31130^{c}.$$

Die Wärmetönung bei der Neutralisation mit Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure ist durch folgende Versuche bestimmt. Der obere Behälter enthielt $\frac{1}{10}$ Mol. resp. $\mathrm{NO^3H}$ und HCl in 360 Grm. Wasser gelöst, der untere Behälter $\frac{1}{10}$ Mol. TlOH in 427,1 Grm. Wasser; der Wasserwerth des Calorimeters war 8 Grm. und die Formel für die Berechnung wird

$$R = 10\,[360\,(t_c - t_a) + 435{,}1\,(t_c - t_b)].$$

No.		T	t_a	t_b	t_c	R
2271	(TlOHAq, $\mathrm{HNO^3Aq}$)	17,1°	15,925°	16,425°	17,920°	13690
2272	(TlOHAq, HClAq)	17,1	17,690	16,360	19,850	22960

Die Neutralisationswärme des Thalliumnitrats ist also

$$(\mathrm{TlOHAq}, \mathrm{NO^3HAq}) = 13690^{c};$$

sie ist ebenso wie diejenige des Sulfats ganz dieselbe wie für die entsprechenden Kali- und Natronsalze.

Die in Versuch No. 2272 gefundene Wärmetönung für die Reaction der Chlorwasserstoffsäure auf Thalliumoxydullösung bedarf einer Berichtigung wegen der Löslichkeit des Chlorürs. Um

die Menge des gelösten Chlorürs zu bestimmen, wurden 820 Grm. der vom Niederschlage getrennten Lösung mit Silbernitrat gefällt und dabei 1,37 Grm. Chlorsilber erhalten. Da das Gewicht der beiden verwendeten Lösungen, auf ein Mol. Tl O H berechnet,

$$3600 + 4271 + H\,Cl + Tl\,O\,H = 8128{,}5 \text{ Grm.}$$

ist, so resultirt die Menge des in der Flüssigkeit gelöst verbliebenen Thalliumchlorürs, in Molecülen ausgedrückt, durch die Formel

$$\frac{8128{,}5 - 239{,}5}{820 \cdot \frac{143{,}5}{1{,}37} - 239{,}5} = 0{,}0921 \text{ Mol.}$$

da 143,5 und 239,5 die Moleculargewichte für Ag Cl und Tl Cl sind. Da nun die Lösungswärme für ein Mol. Tl Cl — 10100^c beträgt (siehe oben), so würde die Wärmetönung bei vollständiger Präcipitation des gebildeten Chlorürs um $0{,}0921 \cdot 10100^c$ grösser als 22960^c ausgefallen sein, und man erhält dann 23890^c als Wärmetönung für die völlige Präcipitation von einem Mol. Thalliumchlorür durch Chlorwasserstoffsäure.

In dem Versuche No. 560 (Band I, Seite 316), in welchem ebenfalls die Wärmetönung bei der Reaction von Chlorwasserstoffsäure auf Thalliumoxydul bestimmt wurde, war das direkte Resultat 22170^c. Die Wassermenge war dort für jedes Molecül Thalliumhydrat 13518 Grm., während sie im Versuch No. 2272 nur 7889 Grm. betrug. Unter der Voraussetzung, dass die entstandene Lösung in beiden Fällen gleich concentrirt war, was bei der gleichen Endtemperatur der beiden Versuche wahrscheinlich ist, müsste bei vollständiger Präcipitation eine um

$$0{,}0921 \cdot 10100 \cdot \frac{13518}{7889} = 1594^c$$

grössere Wärmetönung entstehen. Nun ist aber

$$22170^c + 1594^c = 23764^c,$$

welcher Werth mit dem aus dem Versuch No. 2272 abgeleiteten 23890^c gut übereinstimmt. Die Neutralisationswärme des Thalliumchlorürs wird also

$$0{,}6 \cdot 23890^c + 0{,}4 \cdot 23764^c \text{ oder}$$
$$(Tl\,O\,H\,Aq, H\,Cl\,Aq) = 23840^c \text{ für vollständige Präcipitation.}$$

Ein Theil dieser Wärmemenge ist die Präcipitationswärme des Chlorürs, für welche wir oben 10100^c fanden. Die Wärmetönung bei der Neutralisation des Thalliumoxyduls durch Chlorwasserstoffsäure ist demnach für den Fall, dass sich kein Chlorür niederschlägt, die Differenz der beiden Grössen,

$$(Tl\,O\,H\,Aq\,,\,H\,Cl\,Aq) = 13740^c \text{ ohne Präcipitation,}$$

d. h. die Wärmetönung bei der Neutralisation des Thalliumoxyduls durch Chlorwasserstoffsäure ist derjenigen der Alkalien und alkalischen Erden gleich, wenn alle Körper als Lösungen verwendet werden und auch nach der Reaction gelöst verbleiben.

Da die Neutralisationswärme des Thalliumoxyduls für Schwefelsäure und Salpetersäure ebenfalls mit derjenigen der Alkalien identisch ist, wenn alle reagirende und resultirende Körper als wässrige Lösungen auftreten, während diese Uebereinstimmung völlig verschwindet, wenn man die Reactionswärme der festen Körper anstatt derjenigen der Lösungen vergleicht, so liegt hierin eine Bestätigung der oft von mir ausgesprochenen Ansicht, dass die Körper in wässriger Lösung in einem vergleichbaren Zustande sich befinden, etwa analog demjenigen, welchen wir in anderen Beziehungen dem gasförmigen Zustande beilegen, dass aber beim Uebergange der Körper in den festen Zustand oft bedeutende Molecular-Wirkungen eintreten, durch welche die vorhandenen Uebereinstimmungen völlig verschwinden können (vergl. Band I, Seite 427).

4) Neutralisationswärme des Thalliumsesquioxyds. Eine Lösung von Thalliumbromid wurde durch Natronlösung zersetzt und die Wärmetönung gemessen. Zur Darstellung des Thalliumbromids wurde eine Lösung von Thalliumsulfat durch Natron und Brom oxydirt, das niedergeschlagene Trioxydhydrat ausgesüsst und alsdann in Bromwasserstoffsäure gelöst. Die Flüssigkeit wurde analysirt und zeigte die Zusammensetzung

$$Tl\,Br^3 + 0{,}703\,H\,Br + Aq = 8104 \text{ Grm.},$$

enthielt demnach 7603 Grm. Wasser. Von dieser Lösung wurde in jedem Versuche $\frac{1}{18}$ Mol. oder 450,2 Grm. mit $\frac{1}{4}$ Mol. oder 460 Grm. einer Natronlösung von der Concentration $Na\,O\,H + 100\,H_2\,O$ niedergeschlagen, die Natronmenge betrug also 0,044 Mol. mehr

als zur Zersetzung nöthig. Die Berechnung der Wärmetönung geschieht nach der Formel

$$R = 18\,[420{,}6\,(t_c - t_a) + 458\,(t_c - t_b)],$$

da die Natronlösung im unteren Behälter enthalten war.

$(Tl\,Br^3\,Aq\,,\,3\,Na\,O\,H\,Aq)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	R
2273	18,5°	19,320°	17,825°	19,825°	20304^c
2274	18,5	19,515	18,680	20,360	20178

Der Mittelwerth ist 20241^c. Für jedes Molecül zersetztes Thalliumbromid wird 3,703 Mol. Bromwasserstoffsäure mit Natron gesättigt, und da die dieser Reaction entsprechende Wärmetönung auf ein Mol. 13750^c beträgt, so wird die Neutralisationswärme des Thalliumbromids

$$3{,}703 \,.\, 13750^c - 20241^c = 30675^c$$

oder in abgerundeter Zahl

$$(Tl\,O^3\,H^3\,,\,3\,H\,Br\,Aq) = 30680^c.$$

Ob das sich niederschlagende Oxyd der Formel $Tl\,O_3\,H_3$ oder, wie es bei höherer Temperatur der Fall ist, der Formel $Tl\,O_2\,H$ entspricht, mag unentschieden sein.

5) Bildungswärme des Thalliumoxyduls. Thallium gehört zu den wasserzersetzenden Metallen und löst sich in verdünnter Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung; aber es steht ebenso wie Blei an der unteren Grenze der hierher gehörenden Metalle, und der Process verläuft demnach nur langsam, wenn auch rascher und bei niedrigerer Temperatur mit Thallium als mit Blei. Da die Messung der Wärme stets genauer ausfällt, wenn die direkte Lösung der Metalle in der Säure stattfinden kann, als wenn die Bestimmung in indirekter Art, z. B. Reduction eines gelösten Salzes durch Zink, gemacht wird, so habe ich vorgezogen, Thallium direkt in verdünnter Schwefelsäure zu lösen, während diese Methode für Blei nicht anwendbar ist. Die Säure hat die Concentration $S\,O_3 + 50\,H_2\,O$, ihr Molecülargewicht ist demnach 980 Grm.

Das Metall wurde zu einem ganz dünnen Blech ausgehämmert, an Platinblech befestigt und alsdann der Wirkung der Säure ausgesetzt. Die Temperatursteigerung ist äusserst gering, betrug nur etwa 0,01°, obgleich sich gegen 3 Grm. des Metalls im Laufe einiger Minuten lösten, und daraus folgt schon, dass die Bildungswärme des Thalliumsulfats der Zersetzungswärme des Wassers sehr nahe gleich ist. Die Lösung wurde in einem Platinkolben, mit einem Wasserwerth von 6 Grm., der mit $\frac{1}{2}$ Mol. oder 490 Grm. Säure von der angegebenen Concentration beschickt war, vollzogen. Das Gewicht des gelösten Metalls ist mit a bezeichnet, und die Berechnung der Wärmetönung für ein Mol. gelöstes Thallium geschieht nach der Formel

$$R = \frac{408}{a}(t_b - t_a)(450 + 6),$$

indem die Molecularwärme eines halben Mol. $SO_3 + 50\,H_2O$ gleich 450 ist (vergl. Band I, Seite 46).

$(Tl^2, SO^3 . Aq^{50})$

No.	T	t_a	t_b	a	R
2275	17,7°	17,705°	17,720°	2,89gr	966c
2276	17,7	17,720	17,730	2,60	716

Das Mittel der beiden Versuche ist 840c. Der sich entwickelnde Wasserstoff führt Wasserdampf mit sich fort, dessen Bildung für jedes Molecül Wasserstoff 220c verbraucht hat (vergl. Seite 225); die wahre Wärmetönung ist demnach 1060c. Wird dieser Grösse die zur Zersetzung von einem Mol. Wasser nöthige Wärmemenge 68360c zuaddirt, so erhalten wir

$$(Tl^2, O, n\,SO^3 . Aq^{50}) = 69420^c.$$

Dieser Werth kann nun aus folgenden Gliedern zusammengesetzt werden:

$$69420^c = \begin{cases} + (SO^3 . Aq^{50}, Aq) & + 630^c \\ + (Tl^2, O, SO^3 Aq) & + x \\ - (Tl^2 SO^4, Aq) & + 8280 \\ + (Tl^2 SO^4, n\,SO^3 . Aq^{50}) & - 9780 \end{cases}$$

Die rechts gesetzten Werthe gelten für Aq gleich 400 Mol. H_2O; den letzten, — 9780^c, habe ich durch einen direkten Versuch, d. h. durch Lösung von krystallisirtem Thalliumsulfat in einem grossen Ueberschuss der Säure $SO^3 + 50\,H^2O$ bestimmt. Diese Grösse zeigt, dass das Thalliumsulfat sich ebenso wie die Sulfate der übrigen Metalle verhält, wenn seine wässrige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt wird; die Lösungswärme des Thalliumsulfats ist nämlich — 8280^c, folglich findet eine Wärmeabsorption von 1500^c statt, wenn die wässrige Lösung desselben mit verdünnter Schwefelsäure gemischt wird (vergl. Band I, Seite 133 ff.). Aus den oben angegebenen Werthen findet man nun für x, d. h. für die Bildung des Thalliumsulfats in wässriger Lösung aus Metall, Sauerstoff und verdünnter Schwefelsäure:

$$(Tl^2, O, SO^3\,Aq) = 70290^c.$$

Wird von dieser Grösse die Neutralisationswärme des Thalliumsulfats 31130^c abgezogen, so folgt

$$(Tl^2, O\,Aq) = 39160^c$$

als Oxydationswärme des Thalliums in wässriger Lösung. Da nun die Lösungswärme des Anhydrids, des Hydrats, des Sulfats und Nitrats (vergl. Seite 339 ff.), und ebenfalls deren Neutralisationswärme bekannt ist, so berechnet man leicht in bekannter Weise die Bildungswärme dieser Verbindungen; dieselbe wird in der unten folgenden Tabelle mitgetheilt.

6) Die Bildungswärme des Thalliumsesquioxyds wurde in folgender Art gemessen. Eine Lösung von Thalliumtribromid mit etwas überschüssiger Bromwasserstoffsäure wurde mit wässriger schwefliger Säure zu Bromür reducirt. Die Thalliumbromidlösung war dieselbe, welche oben zur Messung der Neutralisationswärme dieses Oxyds benutzt wurde, nämlich

$$TlBr_3 + 0{,}703\,HBr + Aq = 8104 \text{ Grm.}$$

Die Lösung der schwefligen Säure hatte die Concentration

$$SO_2\,Aq = 3512 \text{ Grm.}$$

Für jeden Versuch wurden 450 Grm. wässriger schwefliger Säure und 450,2 Grm. oder $\frac{1}{18}$ Mol. der Thalliumbromidlösung

benutzt. Der Wasserwerth des Calorimeters war 8 Grm., und die Formel für die Berechnung ist, da die schweflige Säure im oberen Behälter enthalten war,

$$R = 18\,[441{,}8\,(t_c - t_a) + 428{,}6\,(t_c - t_b)].$$

Ein Ueberschuss von schwefliger Säure war also vorhanden. Die Reaction verläuft sehr glatt, indem sich Schwefelsäure bildet und Thalliumbromür niedergeschlagen wird.

$$(Tl\,Br^3\,Aq\,,\,S\,O^2\,Aq)$$

No.	T	t_a	t_b	t_c	R
2277	19,1°	18,920°	17,950°	20,800°	36918
2278	19,1	19,035	17,925	20,840	36828

Das Mittel der beiden Versuche ist 36870^c. Die Reaction lässt sich in folgender Weise zergliedern:

$$36870^c = \begin{cases} -(Tl\,,\,Br^3\,,\,Aq) + (Tl\,,\,Br) & x \\ -(H^2\,,\,O) & 68360^c \\ +\,2\,(H\,,\,Br\,,\,Aq) & 56760 \\ +\,(S\,O^2\,Aq\,,\,O) & 63630 \end{cases}$$

und aus den angegebenen Zahlenwerthen folgt dann für x

$$(Tl\,,\,Br^3\,,\,Aq) - (Tl\,,\,Br) = 15160^c,$$

d. h. wenn Thalliumbromür in Wasser unter Mitwirkung von Brom gelöst wird, wodurch sich Thalliumtribromid bildet, so ist die Wärmetönung auf ein Molecül 15160^c. Da die Bildungswärme des Thalliumbromürs

$$(Tl\,,\,Br) = 41290^c,$$

beträgt (vergl. unten), so findet man für die Bildung des Thalliumbromids in wässriger Lösung:

$$(Tl\,,\,Br^3\,,\,Aq) = 56450^c.$$

Ferner ist

$$(Tl\,,\,Br^3\,,\,Aq) + 3\,(H^2\,O) = \begin{cases} (Tl\,,\,O^3\,,\,H^3) + 3\,(H\,,\,Br\,,\,Aq) \\ +\,(Tl\,O^3\,H^3\,,\,3\,H\,Br\,Aq), \end{cases}$$

und da die letzte Grösse, d. h. die Neutralisationswärme des Thalliumbromids, oben gleich 30680^c gefunden ist, so wird

$$(Tl, O^3, H^3) = 145710^c$$
$$(Tl^2, O^3, 3\,H^2O) = 86340,$$

d. h. die Bildungswärme des Thalliumsesquioxydhydrats beträgt pro Molecül 86340^c, wenn es aus Metall, Sauerstoff und Wasser gebildet wird.

Die Oxydation von Thalliumoxydul zu Sesquioxyd ist demnach von starker Wärmeentwicklung begleitet, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht.

(Tl^2, O)	$= 42240^c$	Bildungswärme des Oxydulanhydrids, des Oxydulhydrats und des Sesquioxydhydrats.
(Tl^2, O, H^2O)	$= 45470$	
$(Tl^2, O^3, 3\,H^2O)$	$= 86340$	
$(Tl^2O, O^2, 3H^2O)$	$= 44100$	Oxydationswärme beim Uebergang des Oxyduls als Anhydrid, Hydrat oder wässrige Lösung zu Sesquioxydhydrat.
$(Tl\,O\,H, O, H^2O)$	$= 20435$	
$(Tl\,O\,H\,Aq, O)$	$= 23590$	

Das Oxydul oxydirt sich bekanntlich sehr leicht, und die Aufnahme der zwei Sauerstoffatome ist etwa von derselben Wärmeentwicklung begleitet, wie diejenige, welche der Bildung des Oxyduls entspricht.

7) Bildungswärme des Chlor-, Brom- und Jodthalliums. Schon oben habe ich die nöthigen Versuche mitgetheilt, welche zur Feststellung der Bildungswärme des Thalliumchlorürs erforderlich sind. Die Wärmetönung bei der Neutralisation von einem Molecül Thalliumoxydulhydrat durch Chlorwasserstoffsäure in wässriger Lösung, wenn das gebildete Chlorür sich ganz aus der Lösung niederschlägt, beträgt 23840^c; nun ist aber

$$(Tl\,O\,H\,Aq, H\,Cl\,Aq) = (Tl, Cl) + (H^2, O) - (Tl, O, H, Aq) - (H, Cl, Aq),$$

und man findet für das unbekannte Glied

$$(Tl, Cl) = 48580^c.$$

Die Wärmetönung bei der Bildung des Thalliumbromürs und Jodürs wurde durch Zersetzung des Sulfats theils durch Brom- und Jodkalium, theils durch Brom- und Jodwasserstoffsäure bestimmt. Die Lösungen hatten folgende Concentrationen:

$$Tl_2SO_4 + 800\,H_2O$$

$$KBr + 400\,H_2O \qquad HBr + 200\,H_2O$$

$$KJ + 400\,H_2O \qquad HJ + 200\,H_2O$$

In den zwei ersten Versuchen wurde $\frac{1}{36}$, in den zwei letzten $\frac{1}{24}$ Mol. Thalliumsulfat und eine äquivalente Menge der Brom- oder Jodverbindung benutzt; dieser Bruchtheil ist in den Tabellen mit s bezeichnet. Die Wassermenge der beiden Behälter ist mit a und b bezeichnet; der Wasserwerth des Calorimeters betrug acht Gramm. Die Berechnung der Wärmetönung für ein Molecül Thalliumsulfat geschieht nach der Formel

$$R = \frac{1}{s}\left[a\,(t_c - t_a) + (b + 8)\,(t_c - t_b)\right]$$

$(Tl^2SO^4Aq, 2QAq)$

No.	Q	a	b	T	t_a	t_b	t_c	$\frac{1}{s}$	R
2279	KJ	400	400	17,9°	18,010°	17,515°	18,985°	36	35576
2280	KBr	400	400	17,9	17,390	17,480	18,390	36	27778
2281	HBr	300	600	19,0	18,365	18,600	19,615	24	23808
2282	HJ	300	600	19,0	19,090	18,527	20,200	24	32400

Aus diesen Resultaten berechnet man leicht in bekannter Art die Wärmetönung bei der Bildung des Bromürs und Jodürs; ich gebe diese Berechnung in schematischer Form wieder.

Reaction	Y = Br		Y = J	
R	27778c	23808c	35576c	32400
(Tl^2, O, SO^3Aq)	70290	70290	70290	70290
2(K, Y, Aq)	180460		150040	
2(H, Y, Aq)		56760		26340
	278528c	150858c	255906c	129030
(K^2, O, SO^3Aq)	195850		195850	
(H^2, O)		68360		68360
2(Tl, Y)	82678c	82498c	60056c	60670
Mittelwerth	82588c		60363c	

Die Bildungswärme der Thalliumhaloide, für ein Molecül derselben berechnet, wird also

$$(Tl, Cl) = 48580^c$$
$$(Tl, Br) = 41290$$
$$(Tl, J) = 30180$$

Aus diesen Zahlen findet man in bekannter Weise die Wärmetönung der Reaction von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure auf Thalliumoxydul in wässriger Lösung, so wie derjenigen der gasförmigen Wasserstoffsäuren auf wasserfreies Thalliumoxydul; die Werthe sind in der unten folgenden Tabelle enthalten.

Die Versuche über die Bildungswärme des Thalliumtribomids in wässriger Lösung gaben den Werth

$$(Tl, Br^3, Aq) = 56450^c.$$

Unter der Voraussetzung, dass die Neutralisationswärme des Thalliumsesquioxyds für Chlor- und Jodwasserstoffsäure gleich derjenigen für Bromwasserstoffsäure gesetzt werden kann, was wahrscheinlich der Fall ist, wird die Bildungswärme der drei Haloidverbindungen:

$$(Tl, Cl^3, Aq) = 89250^c \text{ Berechnung}$$
$$(Tl, Br^3, Aq) = 56450 \text{ Versuch}$$
$$(Tl, J^3, Aq) = 10820 \text{ Berechnung.}$$

Bekanntlich zersetzt sich Thalliumtrijodid ebenso wie Eisenjodid und Kupferjodid in wässriger Lösung, was aus den gefundenen Zahlen leicht erklärt wird; denn die Bildungswärme eines Molecüls Tl J ist um 19360^c grösser als diejenige des Trijodids, und dieses spaltet sich unter starker Wärmeentwicklung in Jodür und Jod. Die für Bromid und Chlorid gefundenen Zahlen zeigen, dass für diese Verbindungen die entsprechenden Reactionen eine starke Wärmeabsorption zur Folge haben würden; dieselben finden bekanntlich nicht statt.

8) Thermochemische Daten des Thalliums.

Reaction	Wärmetönung	Product	Lösungswärme des Products
(Tl^2, O)	42240[c]	Tl_2O	— 3080
(Tl^2, O, H^2O)	45470	$2TlOH$	
(Tl^2O, H^2O)	3230		
(Tl, O, H)	56915	$TlOH$	— 3155
$(Tl^2, O^3, 3H^2O)$	86340	$2TlO_3H_3$	
$(Tl^2O, O^2, 3H^2O)$	44100		
$(TlOH, O, H^2O)$	20435	TlO_3H_3	
(Tl^2, S)	21660	Tl_2S	
(Tl, Cl)	48580	$TlCl$	— 10100
(Tl, Br)	41290	$TlBr$	
(Tl, J)	30180	TlJ	
(Tl, N, O^3)	58150	$TlNO_3$	— 9970
(Tl, O, NO^2)	60155		
(Tl^2, S, O^4)	220980		
(Tl^2, O^2, SO^2)	149900	Tl_2SO_4	— 8280
(Tl^2O, SO^3)	75500		
(Tl^2, O, Aq)	39160	$Tl_2O\,Aq$	
$(Tl, O, H\,Aq)$	53760	$TlOH\,Aq$	
(Tl, Cl, Aq)	38480	$TlCl\,Aq$	
(Tl, Cl^3, Aq)	89250	$TlCl_3\,Aq$	(berechnet
(Tl, Br^3, Aq)	56450	$TlBr_3\,Aq$)	
(Tl, J^3, Aq)	(10820)	fictive Reaction	
$(Tl^2, O, H^2SO^4\,Aq)$	70290	$Tl_2SO_4\,Aq$	
$(Tl^2, O, 2HNO^3\,Aq)$	66540	$2TlNO_3\,Aq$	
$(2TlOH\,Aq, H^2SO^4\,Aq)$	31130	Neutralisation; Product: wässrige Lösung	
$(TlOH\,Aq, HNO^3\,Aq)$	13690		
$(TlOH\,Aq, HCl\,Aq)$	13740		
$(TlO^3H^3, 3HBr\,Aq)$	30680		
$(TlOH\,Aq, HCl\,Aq)$	23840	Vollständige Fällung des Haloids	
$(TlOH\,Aq, HBr\,Aq)$	27510		
$(TlOH\,Aq, HJ\,Aq)$	31610		

Reaction	Wärmetönung	Product	Lösungswärme des Products
$(Tl^2O, 2HCl)$	79280^c	$2TlCl + H_2O$	
$(Tl^2O, 2HBr)$	91820	$2TlBr + H_2O$	
$(Tl^2O, 2HJ)$	98560	$2TlJ + H_2O$	

XVIII.
Quecksilber.

1) Plan der Untersuchung. Als ich diese Untersuchungen im Jahre 1874 durchführte, waren fast noch keine thermochemischen Untersuchungen über Quecksilber und seine Verbindungen angestellt, und die Affinitätsverhältnisse dieses Körpers, so wie sie aus den der Bildung seiner Verbindungen begleitenden Wärmetönungen hervorgehen, waren damals völlig unbekannt. Da Quecksilber in seinen chemischen Eigenschaften sehr stark von den übrigen Metallen abweicht und fast ohne Analogien ist, so liess sich nicht von dem Verhalten anderer Metalle in thermochemischer Beziehung auf dasjenige des Quecksilbers schliessen; die vorliegende Untersuchung hat einen nicht unwesentlichen Beitrag zur Beurtheilung der Affinitätsverhältnisse des Quecksilbers geliefert.

Die starke Neigung des Quecksilbers, mit den Haloiden Verbindungen einzugehen, in welcher Beziehung es sich dem Silber nähert, veranlasste mich, besondere Aufmerksamkeit auf die Verbindungen desselben mit Chlor, Brom und Jod zu richten, zumal da das Quecksilber mit diesen Körpern zwei den Oxyden entsprechende Reihen von Verbindungen bildet. Der Gang der Untersuchung ist in kurzen Zügen folgender:

Eine Lösung von salpetersaurem Queksilberoxydul wurde einerseits mit schwefliger Säure, andererseits mit Natronlösung niedergeschlagen. Aus der Wärmetönung dieser Reactionen folgt die Bildungswärme des Quecksilberoxyduls und diejenige des salpetersauren Salzes.

Dieselbe Lösung des Oxydulsalzes wurde mit Lösungen von Chlor-, Brom- und Jodkalium niedergeschlagen; die Bildungswärme des Oxydulsalzes ist aus der vorangehenden Bestimmung bekannt ebenfalls nach meinen früheren Untersuchungen die Wärmetönung der übrigen auftretenden Processe, und folgt aus den beobachteten Wärmetönungen dieser drei Processe die Bildungswärme des Chlorürs, des Bromürs und des Jodürs des Quecksilbers.

Ferner wurde einerseits festes Quecksilberchlorid in einer wässrigen Lösung von Chlorkalium gelöst, andererseits Quecksilberchlorür unter Mitwirkung von gasförmigem Chlor ebenfalls in Chlorkaliumlösung gelöst; aus den diese beiden Processe begleitenden Wärmetönungen folgt die Bildungswärme des Quecksilberchlorids, nachdem diejenige des Quecksilberchlorürs schon oben bestimmt war.

Eine ähnliche Gruppe von Versuchen mit Quecksilberbromid und Bromkalium, Quecksilberbromür, Brom und Bromkalium giebt die Wärmetönung bei der Bildung von Quecksilberbromid.

Ferner wurde einerseits Quecksilberchlorid in Bromkalium, andererseits Quecksilberbromid in Chlorkalium gelöst; aus den Wärmetönungen dieser beiden Processe folgt die Differenz der Bildungswärme zwischen dem Quecksilberchlorid und Quecksilberbromid, wodurch eine Controlle für die oben genannten Werthe erhalten wird.

Zur Bestimmung der Bildungswärme des Jodids wurde die Chloridlösung, nachdem die Lösungswärme desselben bestimmt war, mit Jodkalium zersetzt.

Schliesslich wurden die drei Lösungen, deren Bildungswärme alsdann bekannt war, nämlich Quecksilberchlorid-Chlorkalium, Quecksilberbromid-Bromkalium und Quecksilberchlorid durch Natronlösung zersetzt, und damit drei Bestimmungen für die Bildungswärme des Quecksilberoxyds erhalten.

Nach diesen schematischen Angaben bezüglich des Plans der ganzen Untersuchung gehe ich zu den einzelnen Versuchen und ihren Resultaten über.

2) Reduction der Quecksilberoxydullösung durch schweflige Säure. Die Oxydullösung wurde aus krystallisirtem salpetersaurem Salz durch Auflösen in verdünnter Salpetersäure

und Behandlung der Lösung mit metallischem Quecksilber dargestellt; sie war ganz frei von Quecksilberoxyd, und nach der quantitativen Untersuchung war ihre Zusammensetzung die folgende:

$$Hg_2N_2O_6 + 1{,}079\,NO_3H + Aq = 7999 \text{ Grm.}$$

Sie enthielt demnach 1,079 Mol. freie Säure und für jedes Molecül Salz 7407 Grm. Wasser. In jedem der folgenden zehn Versuche, No. 2283—2292, mit dieser Lösung wurde für jeden Versuch $\frac{1}{18}$ des genannten Gewichts oder 444,4 Grm. benutzt, welches Gewicht $\frac{1}{18}$ Mol. Salz und 411,5 Grm. Wasser entspricht.

Die zur Reduction nöthige schweflige Säure wurde als wässrige Lösung benutzt, welche ein Procent der Säure enthielt, und zwar kamen in jedem Versuche 404 Grm., welche demnach 400 Grm. Wasser entsprechen, zur Verwendung. Die Versuche wurden nach der Mischungsmethode angestellt; der obere Behälter enthielt die Quecksilberlösung (auch in den später folgenden Versuchen mit dieser Lösung), der untere die schweflige Säure. Der Wasserwerth des Calorimeters betrug in allen Versuchen acht Gramm.

In den Tabellen bezeichnet wie gewöhnlich

T die Temperatur der Luft;
t_a und t_b diejenige der beiden Flüssigkeiten in dem oberen und dem unteren Behälter;
t_c die Temperatur der Flüssigkeit nach der Reaction;
R das Resultat auf ein Molecül $Hg_2N_2O_6$.

Die Berechnung der Versuche geschieht also nach der Formel

$$R = 18\,[411{,}5\,(t_c - t_a) + (400 + 8)\,(t_c - t_b)].$$

Auf die verschiedene Stellung der Nullpunkte der beiden Thermometer ist selbstverständlich in allen Angaben Rücksicht genommen.

Salpetersaures Quecksilberoxydul und schweflige Säure.

No.	T	t_a	t_b	t_c	R
2283	18,0°	17,750°	17,400°	18,640°	15732°
2284	18,0	17,665	17,225	18,500	15552

Das Mittel der beiden Bestimmungen ist 15640^c. Der chemische Process ist der folgende:

$$R = (S O^2 Aq, O) - (Hg^2, O, n N O^3 H Aq),$$

da n, wie oben mitgetheilt, gleich 3,079 ist. Da ferner die Oxydationswärme der schwefligen Säure nach meinen Untersuchungen

$$(S O^2 Aq, O) = 63630^c$$

beträgt, so wird die Bildungswärme des Oxydulsalzes des Quecksilbers erhalten, wenn von dieser Zahl das oben gefundene Resultat 15640^c abgezogen wird; alsdann folgt

$$(Hg^2, O, n N O^3 H Aq) = 47990^c,$$

d. h. wenn zwei Atome Quecksiber zu Oxydul oxydirt werden und das gebildete Oxydul in 3,079 Molecül Salpetersäure haltendem Wasser gelöst wird, so beträgt die Wärmetönung 47990^c.

3) Zersetzung der Oxydullösung durch Natronhydrat. Die Versuche wurden ganz wie die vorhergehenden durchgeführt; $\frac{1}{18}$ Mol. der oben besprochenen Quecksilberlösung wurde mit $\frac{3}{2}$ Mol. einer Natronlösung von der Stärke $NaOH + 100 H_2O$ zersetzt, d. h. für jeden Versuch wurde 408,9 Grm. Natronlösung, welche 400 Grm. Wasser enthalten, benutzt. Die Formel für die Berechnung der Versuche wird die nämliche wie oben, da die Quecksilberlösung stets im oberen Behälter des Calorimeters enthalten ist.

Salpetersaures Quecksilberoxydul und Natronhydrat.

No.	T	t_a	t_b	t_c	R
2285	18,0°	17,780°	17,980°	20,340°	36324
2286	18,0	17,720	17,665	20,155	36342

Der Mittelwerth der beiden Versuche ist 36333^c. Der chemische Process ist der folgende:

$$R = n (Na O H Aq, N O^3 H Aq) - (Hg^2 O, n N O^3 H Aq),$$

indem n gleich 3,079 ist (siehe oben). Nun ist nach meinen Versuchen

$$(Na O H Aq, N O^3 H Aq) = 13680^c,$$

und wird somit die Neutralisationswärme des Quecksilberoxyduls für Salpetersäure

$$(Hg^2O, n\,NO^3H\,Aq) = 5790^c.$$

Dieser Werth ist sehr gering, und dadurch erklärt sich die grosse Leichtigkeit, mit welcher sich das salpetersaure Quecksilberoxydul durch Wasser in basische Salze zersetzt. Da nun ferner

$$(Hg^2, O) + (Hg^2O, n\,NO^3H\,Aq) = (Hg^2, O, n\,NO^3H\,Aq),$$

so folgt die Bildungswärme des Quecksilberoxyduls:

$$(Hg^2, O) = 42200^c.$$

4) Zersetzung der Oxydullösung durch Chlor-, Brom- und Jodkalium. Die hierher gehörigen Versuche sind mit derselben Lösung von salpetersaurem Queksilberoxydul und ganz in derselben Art wie die vorhergehenden Versuche angestellt. In jedem Versuche wurde $\frac{1}{18}$ Mol. der Oxydullösung mit $\frac{1}{9}$ Mol. Chlor-, Brom- oder Jodkalium gelöst in 400 Grm. Wasser benutzt; die Concentration der Chlor-, Brom- und Jodkaliumlösung war demnach $KCl + 200\,H_2O$ u. s. w. Die Berechnung der vier ersten Versuche geschieht nach der obigen Formel.

No.	T	t_a	t_b	t_c	R
		$(Hg^2N^2O^6\,Aq, K^2Cl^2\,Aq)$			
2287	18,0°	18,150°	18,070°	19,760°	24384^c
2288	18,0	18,100	17,900	19,645	24264
		$(Hg^2N^2O^6\,Aq, K^2Br^2\,Aq)$			
2289	18,2	18,045	18,360	20,370	31986
2290	18,2	17,905	18,120	20,175	31892
		$(Hg^2N^2O^6\,Aq, K^2J^2\,Aq)$			
2291	18,4	18,160	18,380	21,145	42350
2292	18,4	17,975	18,185	20,975	42668

In den Versuchen No. 2291—2292 befindet sich die Quecksilberlösung im unteren Behälter, das Jodkalium im oberen, so

dass dieses in jene Lösung hinunterläuft, um einem zeitweiligen Ueberschuss von Jodkalium zu entgehen. Die Formel der Berechnung ist deshalb für diese beiden Versuche

$$R = 18\,[400\,(t_c - t_a) + (411{,}5 + 8)\,(t_c - t_b)].$$

Die Wärmetönung der Zersetzung einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit einer Lösung von Chlor-, Brom- und Jodkalium wird also für jedes Molecül des Quecksilberoxydulsalzes:

bei Chlorkalium 24320^c
„ Bromkalium 31940
„ Jodkalium 42510.

Da die Bildungswärme des salpetersauren Quecksilberoxyduls nach (2) bekannt ist, so kann man aus diesen Zahlen die Bildungswärme des Quecksilberchlorürs, -bromürs und -jodürs berechnen.

5) Die Bildungswärme des Chlorürs, Bromürs und Jodürs des Quecksilbers. Bei der Zersetzung des salpetersauren Quecksilberoxyduls mit Chlorkalium ist die Wärmetönung aus folgenden Gliedern zusammengesetzt:

$$(Hg^2N^2O^6Aq, K^2Cl^2Aq) = \begin{cases} (Hg^2, Cl^2) + (K^2, O, N^2O^5Aq) \\ -(K^2, Cl^2, Aq) - (Hg^2, O, N^2O^5Aq). \end{cases}$$

Alle Glieder dieser Gleichung sind jetzt aus meinen Untersuchungen bekannt, ausgenommen (Hg^2, Cl^2), welches demnach berechnet werden kann.

Ganz analog wird die Berechnung der Bildungswärme des Bromürs und Jodürs, und gebe ich in schematischer Form die Berechnung dieser drei Werthe, indem ich in den gemeinschaftlichen Formeln Cl, Br und J durch Q bezeichne.

	Q = Cl	Q = Br	Q = J
$(Hg^2N^2O^6Aq, K^2Q^2Aq)$	24320^c	31940^c	42510^c
$(Hg^2, O, n\,NO^3HAq)$	47990	47990	47990
(K^2, Q^2, Aq)	202340	180460	150040
	274650	260390	240540
$(K^2, O, n\,NO^3HAq)$	192100	192100	192100
(Hg^2, Q^2)	82550^c	68290^c	48440^c

Die Bildungswärme der drei fraglichen Verbindungen ist demnach die folgende:

$$(Hg^2, Cl^2) = 82550^c$$
$$(Hg^2, Br^2) = 68290$$
$$(Hg^2, J^2) = 48440.$$

Quecksilber verbindet sich also unter sehr bedeutender Wärmeentwicklung mit Chlor, Brom und Jod; die Wärmetönung ist so gross, dass sie die Bildungswärme der gasförmigen Wasserstoffsäuren weit übersteigt; die letztere ist nur

$$(H^2, Cl^2) = 44000^c$$
$$(H^2, Br^2) = 16880$$
$$(H^2, J^2) = -12080.$$

Die Differenz dieser beiden Gruppen von Zahlen giebt die Wärmetönung bei der Zersetzung der gasförmigen Wasserstoffsäuren durch metallisches Quecksilber; sie beträgt

für Chlorwasserstoff 38550^c
„ Bromwasserstoff 51410
„ Jodwasserstoff 60520.

Die Zersetzung des Jodwasserstoffs durch Quecksilber geht bekanntlich sehr leicht vor sich; die Zersetzung des Bromwasserstoffs findet nach Berthelot bei höherer Temperatur statt; aber für den Chlorwasserstoff ist die Zersetzung durch Quecksilber meines Wissens nicht nachgewiesen; da eine solche Zersetzung von bedeutender Wärmeentwicklung, 38550^c, begleitet sein würde, so müsste sie doch wahrscheinlich bei etwas höherer Temperatur stattfinden.

Eine Zersetzung der in Wasser gelösten Wasserstoffsäuren durch Quecksilber unter Wasserstoffentwicklung würde ebenfalls von Wärmeentwicklung begleitet sein, und zwar bei der Anwendung von verdünnter

Chlorwasserstoffsäure 3920^c
Bromwasserstoffsäure 11530
Jodwasserstoffsäure 22100;

bei grösserer Concentration würde die Wärmetönung noch grösser werden. Es ist eigenthümlich, dass diese Zersetzung wenigstens

nicht bei der Brom- und Chlorwasserstoffsäure beobachtet wird, da sie doch bei Anwendung von anderen Metallen mit ähnlichen Wärmetönungen z. B. bei dem Blei sich leicht hervorrufen lässt.

6) Die Bildungswärme des Quecksilberchlorids. Zur Bestimmung dieser Grösse wurde Quecksilberchlorür in einer Chlorkaliumlösung durch gasförmiges Chlor in Quecksilberchlorid-Chlorkalium, d. h. $HgCl_2 . K_2Cl_2$, übergeführt. Für jeden Versuch wurde $\frac{1}{8}$ Mol. Chlorkalium mit salpetersaurem Quecksilberoxydul niedergeschlagen, das Quecksilberchlorür ausgesüsst und mit 1200 Grm. Wasser, in welchem $\frac{1}{4}$ Mol. Chlorkalium gelöst war, zusammengerührt. Die Mischung entsprach demnach $\frac{1}{16}$ ($Hg_2Cl_2 + 4KCl$). In einem grossen Platinkolben, dessen Wasserwerth 16 Grm. beträgt, wurde dann die Emulsion mit trocknem, gasförmigem Chlor behandelt, bis nach einigen Minuten die Reaction beendigt war. Die Wärmetönung für jedes in zwei Mol. Chlorid übergeführte Molecül Quecksilberchlorür wird

$$R = 16 . 1216 (t_b - t_a),$$

wenn t_a und t_b die Temperatur vor und nach der Reaction bezeichnen.

$(Hg^2Cl^2, Cl^2, K^4Cl^4Aq)$

No.	T	t_a	t_b	R
2293	18,4°	17,430°	19,540°	41056c
2294	17,8	16,780	18,885	40960

Der Mittelwerth der beiden Versuche ist 41010c; da nun

$$(Hg^2, Cl^2) + (Hg^2Cl^2, Cl^2, K^4Cl^4Aq) = 2(Hg, Cl^2, K^2Cl^2Aq),$$

ist, so folgt nach dem oben gefundenen Werthe für (Hg^2, Cl^2)

$$(Hg, Cl^2, K^2Cl^2Aq) = \tfrac{1}{2}(82550^c + 41010^c) = 61780^c.$$

Ferner ist

$$(Hg, Cl^2) + (HgCl^2, K^2Cl^2Aq) = (Hg, Cl^2, K^2Cl^2Aq),$$

und kann man aus obiger Zahl die Lösungswärme des Quecksilberchlorids bestimmen, sobald das mittlere Glied der Gleichung,

d. h. die Wärmetönung bei der Lösung von Quecksilberchlorid in Chlorkalium bekannt ist. Deshalb wurden die folgenden Versuche ausgeführt, in welchen die diesem Processe entsprechende Wärmetönung gemessen wurde. In jedem Versuche wurde $\frac{1}{12}$ Mol. $HgCl_2$ in $\frac{1}{8}$ ($KCl + 150\,H_2O$) gelöst und die Wärmetönung gemessen; die Wassermenge beträgt demnach für jeden Versuch 450 Grm. und die Formel für die Berechnung wird

$$R = 12.455\,(t_b - t_a).$$

($HgCl^2$, K^2Cl^2Aq)

No.	T	t_a	t_b	R
2295	17,5°	17,355°	17,110°	— 1338c
2296	17,5	18,745	18,485	— 1420

Der Mittelwerth der beiden Versuche ist — 1380c; wird dieser von dem oben bestimmten, 61780c, abgezogen, so folgt

$$(Hg, Cl^2) = 63160^c$$

als Bildungswärme des Quecksilberchlorids im festen Zustande.

7) Die Bildungswärme des Quecksilberbromids wurde ganz in derselben Weise bestimmt; in jedem Versuche wurde $\frac{1}{16}$ Mol. Hg_2Br_2 mit 1200 Grm. Wasser und $\frac{1}{4}$ Mol. KBr ausgerührt, nach Beobachtung der Temperatur $\frac{1}{8}$ Mol. Brom, d. h. 20 Grm. zugesetzt und nach beendeter Reaction die Temperatur abgelesen. Die Hälfte der hinzugesetzten Brommenge ist hinreichend, um das Bromür in Bromid überzuführen; ein Ueberschuss ist aber zweckmässig, weil dadurch die Reaction rasch verläuft. Der Ueberschuss an Brom löst sich in der Flüssigkeit, und eine Correction der direkt gemessenen Wärmetönung ist daher nothwendig. Die Formel für die Berechnung und die Bezeichnungen sind dieselben wie bei den Versuchen mit Chlorverbindungen.

$(Hg^2Br^2, Br^2, K^4Br^4Aq)$

No.	T	t_a	t_b	R
2297	18,5°	17,585°	19,490°	37063^c
2298	18,5	17,635	19,550	37258

Der Mittelwerth der beiden Versuche ist 37160^c; wird von dieser Grösse die Wärmetönung bei der Lösung des einen Molecüls Brom, welches im Ueberschuss zugegen war, d. h. + 1080. abgezogen, so folgt

$$(Hg^2Br^2, Br^2, K^4Br^4Aq) = 36080^c,$$

und da wir oben die Bildungswärme des Quecksilberbromürs gleich 68290^c gefunden haben, so wird

$$(Hg, Br^2, K^2Br^2Aq) = \tfrac{1}{2}(68290 + 36080) = 52185^c.$$

Um aus diesem Werth die Bildungswärme des Quecksilberbromids zu bestimmen, wurde Quecksilberbromid in Bromkalium gelöst, und die Wärmetönung bestimmt. Die auf einander reagirenden Körper sind $\frac{1}{12}$ Mol. $HgBr_2$ und eine $\frac{1}{6}$ Mol. KBr und 450 Grm. Wasser enthaltende Lösung.

$(HgBr^2, K^2Br^2Aq)$

No.	T	t_a	t_b	R
2299	17,0°	17,035°	17,335°	1638^c

Die Wärmetönung ist hier positiv, 1638^c, während sie für die Reaction der entsprechenden Chlorverbindungen negativ war. Wird nun 1638^c von 52185^c abgezogen, so folgt die Bildungswärme des Quecksilberbromids

$$(Hg, Br^2) = 50550^c,$$

wenn die starre Verbindung aus Metall und flüssigem Brom gebildet wird.

8) Reciproke Zersetzung der Chlor- und Bromverbindungen des Quecksilbers und des Kaliums. Wenn

einerseits ein Mol. $HgCl_2$ von einer wässrigen Lösung mit zwei Mol. KBr, anderseits ein Mol. $HgBr_2$ von einer zwei Mol. KCl enthaltenden wässrigen Lösung aufgenommen wird, findet in beiden Fällen eine Zersetzung statt, die zu demselben Endresultate führt. Aus der Wärmetönung dieser Processe lässt sich der Unterschied der Bildungswärme des Quecksilberchlorids und des Quecksilberbromids in folgender Weise berechnen.

Aus den Band I, Seite 9 entwickelten Grundsätzen der Thermochemie folgt, dass, wenn die fünf Körper: Hg, K_2, Cl_2, Br_2 und Aq auf einander reagiren, derselbe Endzustand auf verschiedenen Wegen erreicht werden kann; z. B.

$$(Hg, K^2, Cl^2, Br^2, Aq) = (Hg, Cl^2) + (K^2, Br^2, Aq) + (HgCl^2, K^2Br^2Aq)$$
$$= (Hg, Br^2) + (K^2, Cl^2, Aq) + (HgBr^2, K^2Cl^2Aq).$$

Die Wärmetönung wird in beiden Fällen gleich gross, und man findet dann, wenn das letzte Glied der beiden Gleichungen resp. durch R_1 und R_2 bezeichnet wird,

$$(Hg, Cl^2) - (Hg, Br^2) = (K^2, Cl^2, Aq) - (K^2, Br^2, Aq) + R_2 - R_1.$$

Die beiden Werthe R_1 und R_2 bezeichnen die Wärmetönungen, welche den oben besprochenen Zersetzungen von Quecksilberchlorid durch eine Bromkaliumlösung und von Quecksilberbromid durch eine Chlorkaliumlösung entsprechen. Werden nun diese Werthe durch den Versuch gemessen, so erhält man eine Bestimmung der Differenz der Bildungswärme des Chlorids und des Bromids des Quecksilbers, welche mit den oben gefundenen Zahlen verglichen werden kann.

Eine Lösung von der Zusammensetzung $HgCl_2 + 300\,H_2O$ wurde mit einer äquivalenten Menge einer Lösung von $K_2Br_2 + 300\,H_2O$ vermischt, so dass in jedem Versuche $\frac{1}{12}$ Mol. $HgCl_2$ und $\frac{1}{6}$ Mol. KBr unter Mitwirkung von 900 Grm. Wasser auf einander reagirten. Die Berechnung geschieht nach der Formel

$$R = 12\,[450\,(t_c - t_a) + 458\,(t_c - t_b)].$$

$(HgCl^2Aq, K^2Br^2Aq)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	R
2300	18,0°	17,080°	17,885°	18,225°	8058c
2301	18,0	17,680	18,910	19,040	8058

Bei der Vermischung der beiden Lösungen von Quecksilberchlorid und Bromkalium tritt also eine starke Wärmeentwicklung hervor, obgleich die Flüssigkeit alle Bestandtheile in sich zurückhält, denn es entsteht kein Niederschlag; hiernach findet eine Zersetzung innerhalb der Flüssigkeit statt.

Da in diesen Versuchen eine Lösung von Quecksilberchlorid benutzt wurde, so muss die Lösungswärme dieses Körpers, welche für ein Mol. $HgCl_2$ den Werth -3300^c hat, zu der oben gefundenen Wärmetönung, 8058^c, addirt werden, um der gesuchten Wärmetönung R_1 zu entsprechen. Man findet dann

$$(HgCl^2, K^2Br^2Aq) = 4758^c = R_1.$$

Den zweiten der gesuchten Werthe habe ich direkt bestimmt, indem $\frac{1}{12}$ Mol. $HgBr_2$ in einer Lösung von 450 Grm. Wasser mit $\frac{1}{8}$ Mol. KCl gelöst wurde. Dabei ergab sich der folgende Werth.

$(HgBr^2, K^2Cl^2Aq)$

No.	T	t_a	t_b	R
2302	18,0°	18,020°	17,225°	-4340^c

Quecksilberbromid löst sich also in Chlorkaliumlösung unter Wärmeabsorption, -4340^c, während Quecksilberchlorid in Bromkaliumlösung mit einer Wärmeentwicklung von $+4758^c$ gelöst wird.

Aus den gefundenen Wärmetönungen, R_1 und R_2, und aus der schon vorher bestimmten Bildungswärme des Chlor- und Bromkaliums in wässriger Lösung folgt die Differenz der Bildungswärme des Chlorids und des Bromids des Quecksilbers nach der obigen Formel:

$$(Hg, Cl^2) - (Hg, Br^2) = 2.101170^c - 2.90230^c - 4340^c - 4758^c.$$

während sie nach den direkten Bestimmungen in Paragraph 6 und 7 als $63160^c - 50550^c$ resultirt; es ist demnach

$$(Hg,Cl^2) - (Hg,Br^2) = \begin{cases} 12610^c & \text{aus den absoluten Werthen.} \\ 12782 & \text{aus den reciproken Versuchen.} \end{cases}$$

Die Uebereinstimmung mag wohl dafür bürgen, dass die absoluten Bestimmungen nicht sehr von der Wahrheit abweichen.

9) Die Bildungswärme des Quecksilberjodids wurde durch Zersetzung einer Quecksilberchloridlösung durch Jodkaliumlösung bestimmt. Die Lösungen hatten folgende Concentration: $HgCl_2 + 400\,H_2O$ und $KJ + 200\,H_2O$. In jedem Versuche wurde $\frac{1}{18}$ Mol. $HgCl_2$ und $\frac{1}{9}$ Mol. KJ benutzt; die Wassermenge jeder Lösung ist demnach 450 Grm.; der Wasserwerth des Calorimeters betrug 8 Grm., und die Formel für die Berechnung wird also

$$R = 18\,[450\,(t_c - t_a) + 458\,(t_c - t_b)],$$

Die Quecksilberchloridlösung befand sich im unteren Behälter, so dass die Jodkaliumlösung in die Quecksilberlösung hinunterlief, wodurch eine glatte Fällung des Quecksilberjodids erreicht wurde. Die Flüssigkeit enthielt keine Spur von Quecksilber nach der Zersetzung. Demnach löst sich das Quecksilberjodid nicht in verdünnter Chlorkaliumlösung, während dieses sowohl mit dem Chlorid als mit dem Bromid der Fall ist.

$(HgCl^2Aq, K^2J^2Aq)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	R
2303	18,5°	18,795°	18,000°	20,225°	26640c
2304	18,5	18,370	17,940	20,000	26860

Der Mittelwerth der beiden Versuche ist 26750c. Der chemische Process verläuft folgendermassen:

$$R = (Hg, J^2) + 2\,(K, Cl, Aq) - (Hg, Cl^2, Aq) - 2\,(K, J, Aq),$$

und da die Werthe aller Glieder mit Ausnahme von (Hg, J^2) bekannt sind, so lässt dieses sich berechnen; man findet dann für die Bildungswärme des Quecksilberjodids:

$$(Hg, J^2) = 26750^c + 59860^c + 2 \cdot 75020 - 2 \cdot 101170^c = 34310^c.$$

10) Die Bildungswärme der Haloidverbindungen des Quecksilbers ist nach der mitgetheilten Untersuchung:

$(Hg, Cl^2) = 63160^c$	$(Hg^2, Cl^2) = 82550^c$
$(Hg, Br^2) = 50550$	$(Hg^2, Br^2) = 68290$
$(Hg, J^2) = 34310$	$(Hg^2, J^2) = 48440.$

Die Zahlen der letzten Gruppe sind durchgehend grösser als diejenigen der ersten, und es folgt daraus, dass ein Mol. Chlor, Brom oder Jod eine grössere Wärmemenge entbindet, wenn es mit zwei, als wenn es mit einem Atom Quecksilber verbunden wird, und dass demnach das Chlorid, Bromid oder Jodid durch Aufnahme von Quecksilber unter Wärmeentwicklung in Chlorür, Bromür und Jodür übergeht.

Da ferner die Zahlen der zweiten Gruppe kleiner sind als das Doppelte der entsprechenden der ersten Gruppe, so folgt, dass das Chlorür durch Aufnahme von Chlor unter Wärmeentwicklung in zwei Mol. Chlorid übergeführt wird, und ebenso das Bromür und das Jodür.

Die Grösse der hier besprochenen Wärmetönungen sind in der folgenden Tabelle enthalten:

Q	$(Hg\,Q^2, Hg)$	$(Hg^2\,Q^2, Q^2)$
Cl	19390^c	43770^c
Br	17740	32810
J	14130	20180

Bei der Ueberführung von Quecksilberchlorid, -bromid und -jodid in Chlorür, Bromür und Jodür durch Aufnahme von Quecksilber ist die Wärmetönung nicht sehr verschieden, 19—14000^c; wird aber die niedere Verbindung durch Aufnahme des Haloids in die höhere Verbindung übergeführt, so zeigt die Wärmetönung eine weit grössere Differenz, 43—20000^c, je nachdem Chlor, Brom oder Jod in die Verbindung eintritt.

Die Bildungswärme des Chlorids, Bromids und Jodids ist so gross, dass eine Zersetzung der entsprechenden gasförmigen Wasserstoffsäuren durch Quecksilber, wodurch die genannten Verbindungen sich bildeten, von einer bedeutenden Wärmeentwicklung begleitet sein würde.

Die Wärmetönungen bei der Bildung der sechs Chlor-, Brom- und Jodverbindungen des Queksilbers stehen in keinem einfachen Verhältniss zu einander; doch ist die Wärmetönung bei der Bildung der Bromverbindungen stets etwas grösser als der Mittel-

werth zwischen den Wärmetönungen bei der Bildung der Chlor- und Jodverbindungen

$(Hg^2, Cl^2) = 82550^c$	$(Hg, Cl^2) = 63160^c$
$(Hg^2, J^2) = 48440$	$(Hg, J^2) = 34310$
Summa 2.65495^c	Summa 2.48735^c
$(Hg^2, Br^2) = 68290$	$(Hg, Br^2) = 50550$
Differenz 2795^c	Differenz 1815^c

Aehnliche Differenzen zeigen sich in der Bildungswärme der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen des Kaliums und Natriums, nämlich:

$(K, Cl) = 105610^c$	$(Na, Cl) = 97690^c$
$(K, J) = 80130$	$(Na, J) = 69080$
Summa 2.92870^c	Summa 2.83385^c
$(K, Br) = 95310$	$(Na, Br) = 85770$
Differenz 2440^c	Differenz 2385^c

Bei den Kalium- und Natriumverbindungen beträgt die Differenz im Mittel 2360^c, bei den Quecksilberverbindungen 2305^c. Ein ähnliches Verhalten zeigen auch andere Haloidmetalle.

11) Bildungswärme des Quecksilberoxyds. In den vorhergehenden Paragraphen ist die Bildungswärme folgender drei Verbindungen bestimmt worden:

$$Hg\,Cl_2\,Aq,\quad Hg\,Cl_4\,K_2\,Aq \text{ und } Hg\,Br_4\,K_2\,Aq.$$

Werden diese Lösungen durch Kalilösung zersetzt, so bildet sich in allen drei Fällen Quecksilberoxyd und Chlorkalium, resp. Bromkalium, wenn man die Quecksilberlösung in die Kalilösung laufen lässt, während sich sonst Oxychlorid und Oxybromid bilden. Aus der Wärmetönung dieser Processe findet man die Bildungswärme des Quecksilberoxyds.

Von der Quecksilberchloridlösung, $Hg\,Cl_2 + 400\,H_2\,O$, wurde in jedem Versuche $\frac{1}{16}$ Molecül mit $\frac{1}{8}$ Molecül der Lösung, $K\,O\,H + 200\,H_2\,O$, niedergeschlagen. Die Berechnung geschieht nach der Formel (2) Band I, Seite 21, in welcher $a = b = 450$, $p = 9{,}7$, $q = 12$ und R gleich $16\,r$ wird.

$(Hg\,Cl^2\,Aq\,,2\,K\,O\,H\,Aq)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	R
2305	18,5°	18,480°	17,685°	18,620°	8080°
2306	18,5	18,465	18,685	19,120	8096

Die Wärmetönung der Zersetzung der Quecksilberchloridlösung durch Kalilösung ist also 8088°.

In den folgenden Versuchen wurde $\frac{1}{8}$ Mol. $Hg\,Cl_4\,K_2$, gelöst in 400 Grm. Wasser, durch 0,3 Mol. $K\,O\,H$, gelöst in 540 Grm. Wasser, niedergeschlagen; der vorhandene Ueberschuss von Kalihydrat soll die Bildung des Oxychlorids verhindern.

$(Hg\,Cl^4\,K^2\,Aq\,,2\,K\,O\,H\,Aq)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	R
2307	18,0°	17,615°	18,030°	18,650°	6786°
2308	18,0	17,615	17,900	18,580	6813

$$R = 9\,[400\,(t_c - t_a) + 548\,(t_c - t_b)].$$

In der letzten Versuchsgruppe wurde $\frac{1}{12}$ Mol. $Hg\,Br_4\,K_2$ in 450 Grm. Wasser durch $\frac{1}{4}$ Mol. Kalihydrat in 450 Grm. Wasser niedergeschlagen.

$(Hg\,Br^4\,K^2\,Aq\,,2\,K\,O\,H\,Aq)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	R
2309	17,0°	17,210°	16,780°	16,510°	−5260°

$$R = 12\,[450\,(t_c - t_a) + 458\,(t_c - t_b)].$$

Während demnach die Chlorverbindung des Quecksilbers von Kalihydrat unter Wärmeentwicklung zersetzt wird, tritt bei der Bromverbindung eine starke Wärmeabsorption hervor. Aus den drei Grössen 8090, 6800 und −5260° berechnet man die Bildungswärme des Quecksilberoxyds in folgender Weise; z. B. aus der Zersetzungswärme des Quecksilberchlorids:

$$(Hg\,Cl^2\,Aq, K^2\,O\,Aq) = (Hg, O) + (K^2, Cl^2, Aq) - (Hg, Cl^2, Aq) - (K^2, O, Aq).$$

Analog ist die Reaction für die anderen Quecksilberverbindungen. Da nun alle Glieder mit Ausnahme von (Hg, O) bekannt sind, so kann man eben dieses finden, und zwar erhält man

$$(Hg, O) = \begin{cases} 30170^c \text{ aus } HgCl_2 \\ 30800 \quad „ \quad HgCl_4K_2 \\ 31030 \quad „ \quad HgBr_4K_2 \end{cases}$$

Mittel 30670^c.

Die einzelnen Werthe differiren etwas mehr als gewöhnlich bei meinen Versuchen, doch wird der Mittelwerth dieser nach drei Versuchsreihen berechneten Zahlen jedenfalls der Wahrheit sehr nahe kommen. Für die beiden Oxyde des Quecksilbers haben wir demnach folgende Bildungswärmen gefunden:

$$(Hg^2, O) = 42200^c \text{ Oxydul.}$$
$$(Hg, O) = 30670 \text{ Oxyd.}$$

Beide Oxyde des Quecksilbers bilden sich somit unter Wärmeentwicklung, die bei derselben Sauerstoffmenge etwas grösser für das Oxydul als für das Oxyd ist; eine Zersetzung von Oxydul in Oxyd und metallisches Quecksilber wird demnach von einer Wärmeabsorption von 11520^c begleitet sein. Umgekehrt wird aber die Oxydation des Oxyduls zu zwei Molecüle Oxyd von einer Wärmeentwicklung begleitet sein, die $2 . 30670 - 42200 = 19140$ beträgt.

12) Neutralisationswärme des Quecksilberoxyds und Zersetzung des Nitrats durch Chloride anderer Metalle in wässriger Lösung. Schon oben haben wir gefunden, dass die Reaction des Oxyduls auf Salpetersäure in wässriger Lösung nur eine geringe Wärmeentwicklung, 5790^c, hervorbringt. Eine ähnliche geringe Reactionswärme zeigen Quecksilberoxyd und Salpetersäure. Eine Lösung von der Zusammensetzung

$$HgN_2O_6 + 0{,}878\,HNO_3 + Aq = 4945 \text{ Grm.}$$

wurde im Calorimeter mit Natronhydrat niedergeschlagen; auf $\frac{1}{12}$ Mol. Nitrat wurde $\frac{1}{4}$ Mol. Natronhydrat ($NaOH + 100\,H_2O$) benutzt. Die Reactionswärme wird

$$R = 12\,[379{,}7\,(t_c - t_a) + 458\,(t_c - t_b)],$$

da die Neutralisationswärme im oberen Behälter enthalten war, und p gleich 8 Grm. ist.

No.	T	t_a	t_b	t_c	R
2310	19,2°	18,890°	19,100°	22,285°	32972

Subtrahirt man die entwickelte Wärmemenge von derjenigen, welche aus der Neutralisation der 2,878 Mol. Salpetersäure durch Natronhydrat entsteht, d. h. $2{,}878 \cdot 13680^c$ oder 39371^c, so folgt

$$(HgO, 2HNO^3Aq) = 6400^c$$

als Wärmetönung der Neutralisation des Quecksilberoxyds durch die Salpetersäure. Weit grösser als diese ist die Neutralisationswärme des Chlorids. Die letztere folgt aus der Gleichung

$$n = (Hg, Cl^2, Aq) + (H^2, O) - (Hg, O) - 2(H, Cl, Aq),$$

welche der Lösung des Oxyds in verdünnter Chlorwasserstoffsäure entspricht; aus den bekannten Werthen für die vier Reactionen der rechten Seite der Gleichung folgt

$$n = (HgO, 2HClAq) = 18920^c$$

als Wärmetönung für die Neutralisation von Quecksilberoxyd durch wässrige Chlorwasserstoffsäure; diese ist fast dreimal so gross als die der Salpetersäure; aber mit der Chlorwasserstoffsäure findet auch eine wirkliche Neutralisation der Säure statt, während die Lösung des Nitrats stets sehr sauer reagirt.

Der grosse Unterschied in der Neutralisationswärme des Chlorids und des Nitrats des Quecksilberoxyds erklärt die Thatsache, dass eine Lösung von Quecksilbernitrat vollständig zersetzt wird, wenn man sie mit einer Lösung von Kaliumchlorid oder einem anderen Chlorid versetzt, obgleich alle reagirenden Körper in der Lösung verbleiben. Hätte die Quecksilbernitratlösung keinen Ueberschuss an Salpetersäure enthalten, so würde durch Zusatz von Kaliumchloridlösung eine neutrale, nur Quecksilberchlorid und Kaliumnitrat enthaltende Flüssigkeit entstanden sein. Da sich aber in der Lösung des Quecksilbernitrats stets freie Säure befindet, so wird dieselbe nach der Versetzung der Lösung mit Chlorkalium ungebunden bleiben, und ihre Menge lässt sich jetzt durch Titrirung der Lösung direkt bestimmen.

Die calorimetrische Untersuchung zeigt ebenfalls die vollständige Zersetzung; $\frac{1}{15}$ Mol. oder 329,5 Grm. der oben besprochenen Quecksilbernitratlösung wurde mit $\frac{1}{6}$ Mol. oder 612,4 Grm. der Lösung $KCl + 200 H_2O$ versetzt, und die Wärmetönung gemessen.

$(Hg N^2 O^6 Aq, \frac{1}{3} K Cl Aq)$

No.	a	$b+p$	t_a	t_b	t_c	R
2311	303,7gr	608gr	18,945°	19,205°	20,100°	13425c
2312			19,010	19,180	20,100	13356

Die Berechnung geschieht nach der Formel

$$R = 15[(t_c - t_a)a + (t_c - t_b)(b + p)].$$

Die beobachtete Wärmetönung entspricht dem Unterschiede in der Neutralisationswärme des Quecksilberoxyds für Chlorwasserstoffsäure und für Salpetersäure; oben fanden wir nämlich für die Neutralisationswärme des Quecksilberoxyds auf Chlorwasserstoffsäure bezogen 18920c; wird von derselben diejenige des Nitrats, 6400, abgezogen, so folgt 12520c. Nun ist aber in den Versuchen No. 2311—12 ein Ueberschuss von $\frac{1}{3}$ Mol. KCl zugegen, und durch die Reaction desselben auf $HgCl_2$ in wässriger Lösung werden 460c entwickelt, folglich würde die der vollständigen Zersetzung entsprechende Reactionswärme 13480c sein, während die Versuche den Werth 13390c gegeben haben. Daraus folgt, dass salpetersaures Quecksilberoxyd in wässriger Lösung fast vollständig von Chlorkalium zersetzt wird; die Lösung enthält fast nur Quecksilberchlorid und salpetersaures Kali.

Eine ähnliche Reaction findet selbstverständlich auch mit Brom- und Jodkalium statt, nur dass in diesen Fällen das gebildete Quecksilberhaloid sich aus der Lösung abscheidet, während oben das Quecksilberchlorid in der Lösung verbleibt.

13) Haloiddoppelsalze des Quecksilbers. Während die Haloidverbindungen des Quecksilbers entweder unlöslich oder nur schwer löslich in Wasser sind, lösen sie sich sehr leicht z. B. in dem entsprechenden Kaliumsalz unter Bildung von Doppelsalzen. Wir haben schon oben gesehen, dass das Quecksilber-

bromid sich unter Wärmeentwicklung in Bromkalium löst, und dass die Wärmetönung beim Auflösen von Quecksilberchlorid in Chlorkalium absolut gerechnet grösser als die Lösungswärme desselben ist. Auch für Quecksilberjodid und Jodkalium ist das Verhalten dasselbe, wie nachstehender Versuch zeigt.

Der untere Behälter enthielt $\frac{1}{20}$ Mol. HgJ_2 oder 22,7 Grm. in 450 Grm. Wasser; der obere Behälter $\frac{1}{10}$ Mol. KJ in 360 Grm. Wasser. Nach Vermischung der beiden Flüssigkeiten löste sich das Quecksilberjodid unter Wärmeentwicklung, welche für ein Mol. 3454^c beträgt.

(HgJ^2, K^2J^2Aq)

No.	T	t_a	t_b	t_c	R
2313	18,3°	18,482°	18,155°	18,510°	3454^c

Für die drei Reactionen, in welchen sich das Chlorid, das Bromid oder das Jodid des Qecksilbers in dem entsprechenden Kaliumsalz löste, haben wir demnach folgende Wärmetönungen:

Q	(HgQ^2, K^2Q^2Aq)
Cl	— 1380^c
Br	+ 1640
J	+ 3450

Die Reaction ist somit am stärksten bei dem Jodid, am schwächsten bei dem Chlorid; aber selbst bei diesem ist die Bildung einer Verbindung unverkennbar; denn die Lösung von Chlorid in Wasser zeigt die Wärmetönung — 3300^c, und eine wässrige Lösung von Quecksilberchlorid giebt demnach mit einer Lösung von Chlorkalium eine Wärmeentwicklung von 1920^c.

Werden die oben genannten drei Werthe der Bildungswärme des Chlor-, Brom- und Jodquecksilbers zuaddirt, so erhält man die Bildungswärme dieser drei Doppelhaloidsalze, nämlich:

$(Hg, Cl^2, K^2Cl^2Aq) = 61780^c$
$(Hg, Br^2, K^2Br^2Aq) = 52190$
$(Hg, J^2, K^2J^2Aq) = 37760.$

Da ferner nach meinen Untersuchungen auch die Bildungswärme des Chlor-, Brom- und Jodkaliums bekannt ist, so könnte man die Bildung derselben auf die Elemente selbst zurückführen; z. B. folgt aus der Formel

$$(K^2, Br^2, Aq) + (Hg, Br^2, K^2Br^2Aq) - (HgBr^4K^2, Aq) = (Hg, Br^4, K^2),$$

nach den jetzt bekannten Werthen,

$$(Hg, Br^4, K^2) = 242410^c$$
$$(HgBr^2, K^2Br^2) = 1230.$$

Die erste Zahl zeigt die Wärmeentwicklung bei der Bildung des krystallisirten Salzes $HgBr_4K_2$ aus den Elementen, die letzte Zahl diejenige bei der Bildung desselben aus krystallisirtem Quecksilberbromid und Bromkalium. Die Wärmetönung bei der Verbindung der beiden krystallisirten Salze zum Doppelsalz ist demnach nur eine geringe.

Auch mit den Wasserstoffsäuren bilden die Haloide des Quecksilbers bestimmte Verbindungen. Die Chlor- und Jodverbindungen $HgCl_3H$ und HgJ_3H sind schon früher beschrieben (Boullay, Ann. Chim. Phys. 34, 343) und krystallisirt dargestellt worden; ob sie wasserfrei waren, wurde nicht bestimmt. Dagegen habe ich die Bromverbindung genauer untersucht. Sie hat die Zusammensetzung

$$HgBr_2H + 4H_2O,$$

krystallisirt in langen Nadeln, hat einen Schmelzpunkt von etwa 13°, und die bei gewöhnlicher Temperatur geschmolzene Säure zeigt ein specifisches Gewicht von 3,17. Sie besitzt ein ausserordentlich grosses Brechungs- und Zerstreuungsvermögen für das Licht und steht in dieser Beziehung dem Flintgase und dem Schwefelkohlenstoff sehr nahe.

Aus den mitgetheilten Zahlenwerthen folgt die Wärmetönung einer grossen Anzahl von in theoretischer Beziehung interessanten Reactionen, z. B. derjenigen der Wasserstoffsäuren auf die Oxyde, der reciproken Zersetzung zwischen Haloidverbindungen des Quecksilbers und anderen Haloidverbindungen u. s. w. Indessen die Auffindung der Zahlen erfordert nur eine einfache Berechnung, die nach den besprochenen Beispielen leicht durchgeführt wird, und werde ich dabei nicht weiter verweilen. Die wichtigsten derselben sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

14) Thermochemische Daten des Quecksilbers.

Reaction	Wärmetönung	Product	Lösungswärme des Products
(Hg^2, O)	42200c	Hg_2O	
(Hg, O)	30670	HgO	
$(Hg^2, O, 2HNO^3Aq)$	47990	$Hg_2N_2O_6Aq$	
$(Hg, O, 2HNO^3Aq)$	37070	HgN_2O_6Aq	
$(Hg^2O, 2HNO^3Aq)$	5790		
$(HgO, 2HNO^3Aq)$	6400	Neutralisation	
$(HgO, 2HClAq)$	18920		
(Hg, S)	16890	HgS	
(HgN^2O^6Aq, H^2SAq)	38870	HgS	
(Hg^2, Cl^2)	82550	Hg_2Cl_2	
(Hg^2, Br^2)	68290	Hg_2Br_2	
(Hg^2, J^2)	48440	Hg_2J_2	
(Hg, Cl^2)	63160	$HgCl_2$	— 3300
(Hg, Br^2)	50550	$HgBr_2$	
(Hg, J^2)	34310	HgJ_2	
(Hg, Cy^2)	18950	$HgCy_2$	— 2970
$(HgCl^2, K^2Cl^2, H^2O)$	6130	$K_2HgCl_4 . H_2O$	— 16390
$(HgBr^2, K^2Br^2)$	1230	K_2HgBr_4	— 9750
(HgJ^2, K^2J^2)	3040	K_2HgJ_4	— 9810
(Hg^2Cl^2, Cl^2)	43770	$2HgCl_2$	
(Hg^2Br^2, Br^2)	32810	$2HgBr_2$	
(Hg^2J^2, J^2)	20180	$2HgJ_2$	

Reaction	Wärmetönung	Product
$(Hg^2N^2O^6Aq, K^2Cl^2Aq)$	24320c	Hg_2Cl_2
$(Hg^2N^2O^6Aq, K^2Br^2Aq)$	31940	Hg_2Br_2
$(Hg^2N^2O^6Aq, K^2J^2Aq)$	42510	Hg_2J_2
(HgN^2O^6Aq, K^2Cl^2Aq)	12930	$HgCl_2$ in Lösung

Reaction	Wärmetönung	Product
$(HgCl^2, K^2Cl^2Aq)$	— 1380^c	K_2HgCl_4Aq
$(HgBr^2, K^2Br^2Aq)$	+ 1640	K_2HgBr_4Aq
(HgJ^2, K^2J^2Aq)	+ 3450	K_2HgJ_4Aq
$(HgCy^2, K^2Cy^2Aq)$	+ 8830	K_2HgCy_4Aq
$(HgCl^2Aq, K^2J^2Aq)$	+ 26750	HgJ_2
$(K^2HgCl^4Aq, 2KOHAq)$	+ 6800	HgO
$(K^2HgBr^4Aq, 2KOHAq)$	— 5260	HgO
$(HgO, H^2Cl^2_{gas})$	+ 56840	$HgCl_2$ und H_2O
$(HgO, H^2Br^2_{gas})$	71350	$HgBr_2$ „ H_2O
$(HgO, H^2J^2_{gas})$	84070	HgJ_2 „ H_2O
$(HgO, H^2Cy^2_{gas})$	45910	$HgCy_2$ „ H_2O
$(Hg^2O, H^2Cl^2_{gas})$	64710	Hg_2Cl_2 „ H_2O
$(Hg^2O, H^2Br^2_{gas})$	77570	Hg_2Br_2 „ H_2O
$(Hg^2O, H^2J^2_{gas})$	86680	Hg_2J_2 „ H_2O
(Hg, Cl^2, Aq)	59860	wässrige Lösungen
(Hg, Cl^2, K^2Cl^2Aq)	61780	
(Hg, Br^2, K^2Br^2Aq)	52190	
(Hg, J^2, K^2J^2Aq)	37760	
(Hg, Cy^2, Aq)	15980	

XIX.

Silber.

1) Zersetzung von Silbernitratlösung durch Kupfer. Eine wässrige Lösung von Silbernitrat wird leicht von metallischem Kupfer zersetzt; soll aber die Zersetzung schnell und vollständig verlaufen, was für eine genaue thermochemische Untersuchung erforderlich ist, so muss das Kupfer fein vertheilt sein. Ich benutzte metallisches durch Zersetzung von Kupferoxydul mit verdünnter Schwefelsäure dargestelltes Kupfer, welches ein sehr feines Pulver bildet.

Die Versuche wurden nach der Mischungsmethode angestellt; der untere Behälter des Calorimeters enthielt 3 bis 5 Grm. Kupfer

in 450 Grm. Wasser suspendirt; der obere Behälter dagegen $\frac{1}{16}$ Mol. Silbernitratlösung von der Concentration $AgNO_3 + 400H_2O$. Die Wärmetönung für ein Atom gelöstes Kupfer oder zwei Atome präcipitirtes Silber folgt dann aus der Formel

$$R = 32\,[450\,(t_c - t_a) + 458\,(t_c - t_b)].$$

$(Ag^2N^2O^6Aq, Cu)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	R
2314	19,1°	19,102°	18,730°	20,140°	35616c
2315	19,1	19,170	18,570	20,100	35808
2316	19,1	19,135	19,085	20,330	35456

Als Mittelwerth der drei Messungen ergiebt sich

$$(Cu, O, N^2O^5Aq) - (Ag^2, O, N^2O^5Aq) = 35630^c.$$

Das erste Glied beträgt 52410c, und so wird

$$(Ag^2, O, N^2O^5Aq) = 16780^c,$$

d. h. die Wärmetönung bei der Bildung einer wässrigen Lösung von Silbernitrat aus Metall, Sauerstoff und verdünnter Salpetersäure ist für je zwei Atome Metall 16780c. Da ferner die Neutralisationswärme des Silberoxyduls für Salpetersäure 10880c beträgt, so wird die Bildungswärme des Silberoxyduls

$$(Ag^2, O) = 5900^c;$$

dieselbe ist demnach sehr gering, besonders wenn man erwägt, dass der Sauerstoff als gasförmiger Körper durch die Condensation Wärme abgeben muss.

2) Zersetzung von Silbernitratlösung durch Chlor-, Brom- und Jodkalium. Eine Silbernitratlösung von der Concentration $AgNO_3 + 400H_2O$ wurde durch Lösungen von Chlor-, Brom- und Jodkalium, deren Concentration die doppelte, z. B. $KCl + 200H_2O$, war, niedergeschlagen. In jedem Versuche wurde $\frac{1}{12}$ Mol. der Lösungen benutzt; der obere Behälter enthielt somit $\frac{1}{12}$ Mol. des Kaliumsalzes, gelöst in 300 Grm. Wasser, der untere

das Silbersalz, gelöst in 600 Grm. Wasser. Die Wärmetönung folgt aus der Formel

$$R = 12\,[300\,(t_c - t_a) + 608\,(t_c - t_b)].$$

$(Ag\,N\,O^3\,Aq\,,\,K\,Cl\,Aq)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	R
2317	18,0°	18,315°	17,980°	19,545°	15840c
2318	18,0°	18,150	17,800	19,365	15900
		$(Ag\,N\,O^3\,Aq\,,\,K\,Br\,Aq)$			
2319	18,0	18,190	17,855	19,820	20208
2320	18,0	17,990	18,220	19,985	20052
		$(Ag\,N\,O^3\,Aq\,,\,K\,J\,Aq)$			
2321	18,0	18,290	17,705	20,320	26376
2322	18,0	18,095	17,935	20,420	26496

Die Wärmetönung bei der Zersetzung von einem Mol. Silbernitrat in wässriger Lösung wird also für

Chlorkalium	15870c
Bromkalium	20130
Jodkalium	26440.

Mit diesen Zahlen stimmen die von Berthelot (Compt. rend. 77, 308) gut überein; derselbe fand nämlich beziehungsweise 15670, 20300 und 26900c.

Aus den obigen Zahlen folgt die Bildungswärme der drei Haloidverbindungen des Silbers am einfachsten nach der Formel

$$2R = (Ag^2, Cl^2) + (K^2, O, N^2O^5Aq) - (K^2, Cl^2, Aq) - (Ag^2, O, N^2O^5Aq),$$

und ähnlich für die beiden anderen Fälle. Die folgende Tabelle enthält die Berechnung in schematischer Form.

Reaction	Q = Cl	Q = Br	Q = J
$2(AgNO^3Aq, KQAq)$	31740^c	40260^c	52880^c
(Ag^2, O, N^2O^5Aq)	16780	16780	16780
$2(KQAq)$	202340	180460	150040
	250860^c	237500^c	219700^c
(K^2, O, N^2O^5Aq)	192100	192100	192100
$2(Ag, Q)$	58760^c	45400^c	27600^c

Folglich wird die Bildungswärme der Haloidverbindungen des Silbers

$$(Ag, Cl) = 29380^c$$
$$(Ag, Br) = 22700$$
$$(Ag, J) = 13800.$$

3) Die Lösungswärme des Silbersulfats wird am genauesten durch die Zersetzung äquivalenter Lösungen von Silbernitrat und von einem löslichen Sulfat bestimmt; eine direkte Bestimmung durch Auflösen des Silbersulfats in Wasser ist nämlich wegen der Schwerlöslichkeit des Salzes nicht zweckmässig. Aequivalente Mengen der Lösungen $AgNO_3 + 100_2 HO$ und $Am_2SO_4 + 200 H_2O$ wurden vermischt, und die Wärmetönung gemessen. In jedem Versuche kam $\frac{1}{4}$ Mol. Silbersalz zur Verwendung; die Wassermenge jeder der beiden benutzten Flüssigkeiten war demnach 450 Grm., und die Wärmetönung folgt aus der Formel

$$r = 450(t_c - t_a) + 458(t_c - t_b).$$

Ein Theil des gebildeten Silbersulfats bleibt aber in der Flüssigkeit gelöst. Die Menge desselben wird durch die Analyse ermittelt, indem dasjenige Gewicht der entstandenen Flüssigkeit, welches 20 Grm. einer Chlornatriumlösung von der Concentration $NaCl + 100 H_2O$ entspricht, bestimmt wurde; dieses Gewicht ist in der Tabelle mit n bezeichnet. Da das Gesammtgewicht der beiden Flüssigkeiten im Calorimeter 959 Grm. ist, ferner dasjenige eines Molecüls Silbersulfat 312 und dasjenige eines Molecüls Chlornatriumlösung 1858,5, so findet man die in den gemischten Flüssigkeiten noch

gelöst bleibende Menge Silbersulfat, als Bruchtheil eines Molecüls ausgedrückt, durch die Formel

$$\frac{(959 - 312x)\,20}{n \,.\, 3717} = x, \text{ oder } x = \frac{959}{312 + 185{,}85 \,.\, n}$$

Der so für x berechnete Werth ist in der Tabelle angegeben.

$(2\,Ag\,N\,O^3\,Aq\,,\,Am^2\,S\,O^4\,Aq)$

No.	t_a	t_b	t_c	n	x	r
2323	18,330°	17,950°	18,590°	140,68gr	0,0362	409c
2324	18,260	18,255	18,700	139,43	0,0366	402

Für jeden Versuch wurde $\frac{1}{8}$ Mol. Ammoniumsulfat benutzt, und ist daher die ganze sich bildende Silbersulfatmenge ebenfalls $\frac{1}{8}$ Mol., während $(\frac{1}{8} - x)$ Mol. sich aus der Lösung ausgeschieden haben. Wird nun r durch $0{,}125 - x$ dividirt, dann folgt für ein Mol. präcipitirtes Silbersulfat eine Wärmeentwicklung von 4606 und 4547c, im Mittel 4580c.

Die doppelte Zersetzung des Silbernitrats und Ammonsulfats würde, wenn alles gelöst bliebe, nach den von mir gegebenen Werthen der vier auftretenden Neutralisationen (Band I, Seite 418) eine Wärmetönung von + 100c hervorrufen. Die Lösungswärme des Silbersulfats wird also die Differenz zwischen 4580c und 100c, d. h.

$$(Ag^2\,S\,O^4\,,\,Aq) = -4480^c.$$

4) Thermochemische Daten des Silbers.

Reaction	Wärmetönung	Product	Lösungswärme des Products
$(Ag^2\,,\,O)$	5900c	$Ag_2\,O$	
$(Ag^2\,,\,S)$	5340	$Ag_2\,S$	
$(Ag\,,\,Cl)$	29380	$Ag\,Cl$	
$(Ag\,,\,Br)$	22700	$Ag\,Br$	
$(Ag\,,\,J)$	13800	$Ag\,J$	

Reaction	Wärmetönung	Product	Lösungswärme des Products
(Ag, C, N)	−31455c	Ag C N	
(Ag, C N)	+ 1395		
(Ag, N, O^3)	28740c	$Ag N O_3$	− 5440c
(Ag, O, N O^2)	30745		
(Ag^2, S, O^4)	167280	$Ag_2 S O_4$	− 4480
(Ag^2, O^2, S O^2)	96200		
(Ag^2 O, S O^3)	58140		
(Ag^2 S, O^4)	161940		
(Ag^2, C, O^3)	122920	$Ag_2 C O_3$	
(Ag^2, O^2, C O)	93920		
(Ag^2, O, C O^2)	25960		
(Ag^2 O, C O^2)	20060		
(Ag^2, O, S O^3 Aq)	20390	$Ag_2 S O_4$ Aq	
(Ag^2, O, N^2 O^5 Aq)	16780	2 Ag N O_3 Aq	
(Ag^2 O, S O^3 Aq)	14490	Neutralisation	
(Ag^2 O, N^2 O^5 Aq)	10880		
(Ag^2 O, 2 H Cl Aq)	42580	Unlösliche Haloidverbindung und Wasser.	
(Ag^2 O, 2 H Br Aq)	51100		
(Ag^2 O, 2 H J Aq)	63720		
(Ag^2 O, 2 H Cy Aq)	42310		
(Ag^2 O, 2 H Cl)	77220		
(Ag^2 O, 2 H Br)	90980		
(Ag^2 O, 2 H J)	102140		
(Ag^2 O, 2 H Cy)	54510		

XX.

Gold.

A. Darstellung und Eigenschaften der untersuchten Verbindungen des Goldes.

Als ich meine thermochemischen Untersuchungen auf die Verbindungen des Goldes auszudehnen beschlossen hatte, war mir

daran gelegen, auch die Darstellungsweisen dieser Verbindungen zu verbessern und die hier vorhandenen Lücken auszufüllen. Das Resultat meiner Untersuchung ist folgendes.

1) Golddoppelchlorid, $AuCl_3 . AuCl$. Diese Verbindung bildet sich leicht, wenn gasförmiges Chlor auf pulverförmiges Gold wirkt. Das Gold wird für diesen Zweck aus seinen Lösungen durch schweflige Säure reducirt, durch verdünnte Salpetersäure ausgekocht, dann ausgewaschen und bei einer Temperatur von 170° getrocknet. Das Wasser wird ziemlich hartnäckig zurückgehalten, und erfordert das Trocknen deshalb einige Zeit. In diesem Zustande wird das Gold sehr leicht vom trocknem Chlor angegriffen; dabei wird das Chlor vollständig und so schnell absorbirt, dass man selbst bei der Anwendung eines sehr raschen Chlorstromes darauf Acht geben muss, dass die Absperrungsflüssigkeit nicht zurückgezogen wird. Die Reaction ist von starker Wärmeentwicklung begleitet, die doch nicht zum Glühen steigt, weil die Reaction weit unter der Glühhitze rückgängig wird. Auf diese Weise werden leicht etwa 100 Grm. Gold im Laufe einer halben Stunde in die genannte Chlorverbindung verwandelt. Um Verlust an Zeit und Chlor zu vermeiden, ist es zweckmässig, anfangs die Röhre, in welcher das Gold liegt, an einer Stelle etwas zu erwärmen; alsdann tritt die Reaction plötzlich ein und geht ohne weitere Erwärmung völlig zu Ende.

Hat man das Gold etwas comprimirt und setzt es der Einwirkung der Chlorluft in einer weiten Glasröhre, deren Querschnitt es nur zum geringsten Theile füllt, aus, so beobachtet man die Bildung grosser, lamellenartiger Krystalle von Goldchlorid ($AuCl_3$), welche den oberen leeren Raum der Röhre füllen. Die Menge derselben ist aber immer sehr gering; die Hauptmasse des Metalls wird in die Verbindung $AuCl_3 . AuCl$ verwandelt.

Anfangs zweifelte ich daran, dass das erhaltene Product eine bestimmte Verbindung sei; da aber die Reaction oft wiederholt wurde, und da es durch fortgesetzte Einwirkung von Chlor weder in der Hitze, noch bei niederer Temperatur, und auch nicht durch gleichzeitige Anwendung von gasförmigem Chlor und Chlorwasserstoff möglich war, eine grössere Chlormenge in die Verbindung

hineinzubringen, so musste ich mich dazu entschliessen, das Product als eine bestimmte chemische Verbindung zu betrachten. Ich wurde in dieser Annahme auch durch das ganz analoge Verhalten des Broms bestärkt.

Das Gewicht des absorbirten Chlors betrug gewöhnlich etwas mehr als zwei Atome; z. B. für 67,85 Grm. Gold 25,65 Grm. Chlor, was 2,087 Atomen Chlor entspricht; es bildet sich aber auch, wie schon mitgetheilt, stets eine geringe Menge krystallisirtes Goldchlorid. Eine Analyse des von den Krystallen befreiten Products zeigte für 2,104 Grm. Gold 0,762 Grm. Chlor; d. h. für 196 Gold 70,99 Chlor.

Das Golddoppelchlorid, Au_2Cl_4, ist ein dunkelrother harter Körper, der sich leicht zu einem feinen Pulver zerreiben lässt. Dasselbe ist sehr hygroskopisch und zersetzt sich durch Wasser in neutrales Goldchlorid und Goldchlorür; letzteres kann durch schnelles Filtriren vom Chlorid getrennt werden, zersetzt sich aber bald beim Auswaschen in Gold und Goldchlorid.

Bei einer Temperatur von etwa 250° zersetzt sich das Doppelchlorid, wobei sich durch den entstehenden raschen Chlorstrom etwas wasserfreies Goldchlorid verflüchtigt. Dieselbe Erscheinung beobachtet man beim Erhitzen von Goldchlorür, indem auch dann bei etwas raschem Erhitzen Goldchlorid verflüchtigt wird.

2) Wasserfreies Goldchlorid, $AuCl_3$. Neutrales Goldchlorid wird gewöhnlich durch Zersetzung von Goldchlorür durch Wasser dargestellt, eine sehr zeitraubende und wenig ergiebige Operation, wobei selten mehr als $\frac{1}{4}$ der angewandten Goldmenge als neutrales Chlorid gewonnen wird.

Leicht und schnell lässt sich neutrales Goldchlorid in beliebiger Menge aus dem eben beschriebenen Golddoppelchlorid durch Zersetzung mit Wasser darstellen; nach etwa einer halben Stunde ist es in Gold und neutrales Goldchlorid zersetzt, und man gewinnt so $\frac{2}{3}$ des angewandten Goldes als Chlorid. Ein paar Hundert Gramm neutrales Goldchlorid lassen sich auf diese Weise leicht im Laufe von $1\frac{1}{2}$ Stunden aus pulverförmigem Gold in Form einer wässrigen Lösung darstellen.

Verdünnte Lösungen von neutralem Goldchlorid zersetzen sich ziemlich leicht beim Eindampfen, dagegen lässt sich eine

concentrirte Lösung leicht und ohne Zersetzung vollständig eindampfen, und man erhält dann wasserfreies Goldchlorid. Zu diesem Zwecke übergiesst man Golddoppelchlorid mit so wenig Wasser, dass eine syrupdicke Flüssigkeit resultirt; dann löst sich das Chlorid unter ziemlich starker Wärmeentwicklung, und man unterstützt die völlige Zersetzung des ausgeschiedenen Chlorürs, wenn nothwendig, durch weitere Erwärmung. Man lässt das Gefäss einige Augenblicke ruhig stehen, damit das Gold sich absetzen kann, und giesst dann die Flüssigkeit in eine Porcellanschale ab. Beim Eindampfen der erhaltenen stark concentrirten Lösung, welches über einer mit Drahtnetz bedeckten Gaslampe geschehen kann, ist darauf zu achten, dass die Wärme nur auf den Boden der Schale, aber nicht auf die Wände derselben wirken kann, weil sonst an diesen eine Zersetzung stattfindet. Man erreicht dieses dadurch, dass man die Schale auf einen metallenen Ring mit hinlänglich kleiner Oeffnung setzt. Man erhitzt nun so stark, dass die Lösung rasch verdampft, ohne zu sieden; bald ist sie so weit concentrirt, dass sich eine Krystallhaut auf der Oberfläche bildet; sie wird dann unter stetem Umrühren weiter eingedampft, und das letzte Austrocknen im Trockenkasten bei einer Temperatur von etwa 150° vollendet. Das Product bildet eine dunkelbraune krystallinische Masse, die sich in der warmen Schale zu einem rothbraunen Pulver zerreiben lässt.

Der Körper ist wasserfreies Goldchlorid, $AuCl_3$; denn 0,5278 Grm. desselben gaben 0,3430 Gold und 0,1848 Chlor, d. h. 196 Gold : 105,6 Chlor. Das wasserfreie Goldchlorid ist sehr zerfliesslich in feuchter Luft, löst sich äusserst leicht unter Wärmeentwicklung in Wasser, und die Lösung hat selbst bei starker Verdünnung eine dunkelbraune Farbe.

In grossen rothbraunen, blättrigen Krystallen lässt sich das wasserfreie Goldchlorid bei der Darstellung von Golddoppelchlorid als Nebenproduct gewinnen. In dieser Form ist das Chlorid schon von Debray durch Erhitzung von Blattgold in Chlor gewonnen worden.

3) Krystallisirtes, wasserhaltiges Goldchlorid, $AuCl_3 + 2H_2O$. Wenn die oben besprochene neutrale Goldchloridlösung so weit eingedampft ist, dass sich auf der Oberfläche eine Krystallhaut bildet, so giebt die Lösung in trockner Luft grosse

dunkel orangefarbige, spröde, oft büschelförmig gruppirte Krystalle. Die Krystalle sind sehr hygroskopisch und zerfliessen an der Luft, indem sich eine Lösung mit 53,2 % Gold bildet; die Verbindung löst sich demnach schon in $\frac{1}{12}$ ihres Gewichts Wasser. Auf einer Thonplatte über Schwefelsäure getrocknet, geben diese Krystalle nach Verlauf eines Tages für je 196 Gold einen Glühverlust von 143,5, d. h. 106,5 Chlor und 37 Wasser oder zwei Molecüle. Der Glühverlust wurde aber mit jedem Tage geringer, und nach zehn Tagen waren die Krystalle fast ganz wasserfrei, indem sie für je 196 Gold einen Glühverlust von nur 107,66 gaben, d. h. 106,5 Chlor und 1,0 Wasser. Das wasserhaltige Goldchlorid verliert demnach vollständig das Wasser in trockner Luft bei gewöhnlicher Temperatur.

4) Goldchlorür, AuCl. Wasserfreies Goldchlorid, einer Temperatur von 185° ausgesetzt, verwandelt sich in Goldchlorür. Die Zersetzung ist sehr leicht zu vollziehen und verläuft schneller und regelmässiger als die entsprechende Zersetzung des Chlorwasserstoffgoldchlorids. Man erwärmt etwa 100 Gramm des nach der oben gegebenen Vorschrift dargestellten neutralen Goldchlorids in einer Porcellanschale im Trockenkasten bis zu der Temperatur von 185°, indem man ein paar Mal die Masse mit einem Pistill in der warmen Schale zerdrückt. Nach Verlauf von etwa zwei Stunden ist die Zersetzung vollendet, was man an der entstandenen gelben Farbe beobachtet. Zwei auf diese Weise dargestellte Präparate zeigten, das eine 0,4786 Gold und 0,0854 Chlor, das andere 0,4020 Gold und 0,0720 Chlor, d. h. für 196 Gold, beziehungsweise 34,97 und 35,10 Chlor.

5) Golddoppelbromid, $AuBr_3 + AuBr$. Unsere Kenntniss der Verbindungen von Gold mit Brom war nur eine sehr mangelhafte, und die Verbindungen schienen noch nicht in reinem Zustande dargestellt zu sein.

Wird pulverförmiges, durch schweflige Säure reducirtes und bei 170° getrocknetes Gold mit Brom übergossen, dann tritt unter starker Wärmeentwicklung eine kräftige Reaction ein. Lässt man den Ueberschuss von Brom durch Neigen des Gefässes verdampfen, so bleibt eine fast schwarze, spröde Masse zurück, die sich leicht zu einem feinen Pulver zerreiben lässt. Behandelt

man dann das fein zerriebene Pulver wiederholt mit Brom, so wird nur wenig mehr Brom aufgenommen, und wenn die Gewichtszunahme beendet ist, zeigt das Product die Zusammensetzung $AuBr_2$. In einem Versuche hatten 57,78 Grm. Gold 46,50 Grm. Brom aufgenommen, d. h. 196 Gold 157,8 Brom oder 1,97 Atome Brom. Eine Analyse eines anderen Products zeigte 0,8049 Gold und 0,6777 Brom, d. h. 196 Gold und 165 Brom oder 2,06 Atome Brom.

Das Golddoppelbromid ist sowohl in compacten Stücken als auch in Pulverform eine fast schwarze Masse, die nicht wie das entsprechende Chlorid in feuchter Luft zerfliesst; schon bei einer Temperatur von etwa 115° wird es wesentlich in Brom und Bromür zersetzt, doch ist es schwer, das Bromür in dieser Weise darzustellen. In Wasser lösst es sich langsam unter Wärmeabsorption und Bildung von Bromid und Bromür, welches letztere sich weiter zersetzt. Säuren zersetzen es schneller. Durch wasserfreien Aether wird es schnell theilweise zersetzt, indem sich Bromid löst, während der Rest, wahrscheinlich grösstentheils Bromür, sich nur langsam zersetzt, indem Bromid sich löst und Gold zurückbleibt.

6) Wasserfreies Goldbromid, $AuBr_3$. Wird Golddoppelbromid in einem Kolben mit wasserfreiem Aether übergossen, indem man gleichzeitig durch einen Luftstrom die Flüssigkeit stark abkühlt, um eine Reduction zu verhindern, so erhält man in leichter Weise eine concentrirte Lösung von Goldbromid in Aether, wobei Gold zurückbleibt. Wird ein Tropfen dieser Lösung auf eine Glasplatte gebracht, so verdampft der Aether, und es scheidet sich das Bromid als eine schwarze, sehr feine krystallinische Schicht ab, die unter dem Mikroskop anscheinend aus regulären Krystallen besteht.

Um eine grössere Menge des Bromids darzustellen, muss man die concentrirte Lösung bei sehr niederer Temperatur verdampfen, denn durch Erwärmen tritt eine starke Reduction ein. Ich benutzte hierzu einen gut ziehenden Schornstein, in welchem ein etwa sieben Centimeter Durchmesser haltendes einfach gebogenes Rohr einmündet; das freie Ende des Rohres war nach unten gebogen und ragte in ein Becherglas hinein, welches die ätheri-

sche Lösung enthielt. Durch den starken Luftzug verdampft der Aether rasch, wobei die Temperatur gleichzeitig auf — 20° hinabsinkt; man kann in dieser Weise etwa ½ Liter Aether im Laufe von ein paar Stunden verdampfen. Es ist nicht zweckmässig, die Verdampfung in der Art zu vollziehen, dass man die Lösung entweder in einer Schale oder in einem Glase einem gewöhnlichen starken Luftzuge aussetzt, denn alsdann zieht sich die Lösung den Kanten entlang und fliesst über dieselben allmählich ab. Wenn aber, wie oben beschrieben, der Luftzug an der inneren Wand des Becherglases hinunterzieht, um aus der Mitte des Glases herausgezogen zu werden, dann trocknet die Flüssigkeit gleich an den Wänden und zieht sich nicht aufwärts.

Bei der Concentration scheidet sich eine feste, krystallinische schwarze Kruste ab, welche durch condensirten Wasserdampf etwas feucht ist. Man lässt dann den Rest über Kalk eintrocknen und erwärmt zuletzt im Trockenkasten das zuvor zu Pulver zerriebene Product bis 70°. Bei der Reaction des Aethers auf Bromid bildet sich stets eine geringe Menge Bromal oder ähnliche Körper, die durch die Erhitzung bis auf 70° sich verflüchtigen.

So dargestellt bildet das Goldbromid ein dunkelbraunes Pulver; es ist wasserfrei und zerfliesst nicht an der Luft. In Wasser oder in Aether ist es vollständig löslich, doch löst es sich in ersterem nur langsam. Die Lösungen sind in concentrirtem Zustande fast schwarz.

Das Bromid ist in wässriger Lösung weit weniger beständig als das entsprechende Chlorid, und durch Kochen einer wässrigen Lösung wird stets ein Theil desselben reducirt. Die Analyse des dargestellten Bromids gab 0,2910 Gold und 0,3600 Brom, d. h. auf 196 Gold 242,4 Brom oder 3,03 Atome Brom.

Eine wässrige Lösung von neutralem Goldbromid lässt sich selbstverständlich weit leichter darstellen, indem man das oben besprochene, direkt dargestellte Golddoppelbromid mit lauwarmem Wasser längere Zeit bis zur völligen Zersetzung schüttelt. Nachdem die Flüssigkeit sich geklärt hat, giesst man sie vom ausgeschiedenen Golde ab.

Selbst verdünnte Lösungen von Goldbromid haben eine eigenthümliche, dickflüssige Consistenz; sie schäumen ziemlich stark beim Schütteln und filtriren nur langsam.

Durch schweflige Säure wird die Bromidlösung reducirt, wobei sich erst Bromür, dann Gold bildet. Die Bildung von Bromür lässt sich leicht nachweisen, wenn man eine Bromidlösung in stark verdünnte schweflige Säure giesst; die stark gefärbte Lösung des Bromids wird alsdann vollständig entfärbt, ohne dass sich ein Niederschlag bildet. Aus dieser entfärbten Flüssigkeit scheidet eine Lösung von Jodkalium Goldjodür als schönes gelbes Pulver ab. Lässt man aber die durch schweflige Säure entfärbte Bromidlösung einige Minuten stehen, so tritt die zweite Phase der Zersetzung ein; Gold scheidet sich ab, und die Flüssigkeit färbt sich wieder stark braun durch das bei der Zersetzung des Bromürs entstandene Bromid.

Während das aus Goldchlorid durch schweflige Säure gefällte Gold sich leicht zusammenballt, ist das aus dem Bromid niedergeschlagene selbst bei Benutzung concentrirter Lösungen ein sehr feines Pulver, das selbst nach dem Trocknen seine Pulverform beibehält.

7) Bromwasserstoff-Goldbromid, $Au\,Br_4\,H\,.\,5\,H_2\,O$. Das Wasserstoffgoldbromid ist wegen seiner äusserst leichten Darstellung, seiner Luftbeständigkeit und seinem grossen Krystallisationsvermögen eine Verbindung, die als Goldpräparat eine besondere Aufmerksamkeit verdient.

Die Verbindung wird dargestellt, indem man pulverförmiges Gold mit Brom übergiesst; nach beendigter Reaction fügt man für jedes Atom Gold ein Molecül Bromwasserstoff vom specifischen Gewicht 1,38 zu, d. h. für jede 100 Grm. Gold 100 Grm. Bromwasserstoffsäure von der genannten Concentration, und dann so viel Brom, dass das Gold sich ganz löst. Man lässt alsdann die durch die Reaction stark erhitzte Flüssigkeit einige Augenblicke stehen, damit etwaige ungelöste Goldkörner sich absetzen können, giesst die Flüssigkeit in eine Porcellanschale und bringt dieselbe an einen kühlen Ort. Bald bilden sich dann grosse, flache, nadelförmige, oft 3—4 Centimeter lange, dunkel zinnoberrothe, spröde, luftbeständige Krystalle, und nach Verlauf einer Stunde ist fast die ganze Masse in Krystalle verwandelt. Man giesst alsdann die Mutterlauge ab und lässt die Krystalle bei einer 20° nicht übersteigenden Temperatur an der Luft trocknen. Sollte

man nicht genau gearbeitet haben und deshalb eine Umkrystallisation der Krystalle wünschen, so setzt man zu den erhaltenen Krystallen ein paar Procent Wasser, erwärmt auf 30°, wodurch das Ganze flüssig wird und lässt dann an einem kühlen Orte krystallisiren.

Die Analyse dieses Salzes wurde in folgender Weise durchgeführt; 2,3044 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben beim Trocknen und langsamen Erhitzen 0,7400 Grm. Gold = 32,112 Procent; ebenfalls 1,6416 Grm. Salz 0,5270 Grm. Gold = 32,102 Procent. Ferner wurden 2,1685 Grm. Salz in Wasser gelöst, das Gold durch schweflige Säure niedergeschlagen, der geringe Ueberschuss der schwefligen Säure durch übermangansaures Kali oxydirt, und alsdann die Flüssigkeit mit Silbernitrat niedergeschlagen; gefunden wurde 2,6496 Grm. Bromsilber = 52,00 Procent Brom.

		Berechnet.	Gefunden.
Au	196	32,28	32,11
Br_4	320	52,72	52,00
$\left.\begin{matrix} H \\ 5\,H_2O \end{matrix}\right\}$	91	15,00	(15,89)
	607	100,00	100,00

Die Formel $AuBr_4H.5H_2O$ darf demnach wohl als die richtige betrachtet werden.

Das Wasserstoffgoldbromid ist luftbeständig bei nicht zu hoher Temperatur; bei einer Temperatur von 27° schmilzt aber das Salz in seinem Krystallwasser. Bei niederer Temperatur kann es sowohl in gewöhnlicher Luft, als auch über Schwefelsäure oder Kalk aufbewahrt werden, ohne sein Gewicht zu ändern.

8) Goldbromür, Au Br. Bromwasserstoffgoldbromid in einer Porcellanschale so erhitzt, dass die Wärme nur auf den Boden, nicht aber auf die Wände der Schale einwirkt, wie ich oben beim Goldchlorid näher beschrieben habe, schmilzt zuerst und lässt dann Wasser und Bromwasserstoff entweichen. Die wieder fest gewordene Masse besteht wesentlich aus Goldbromid, dieselbe wird nun im Trockenkasten einer Temperatur von etwa 115° während einiger Stunden ausgesetzt, indem man dann und wann

die Masse mit einem Pistill zerreibt. Durch die Erwärmung entweichen Brom und etwas Bromwasserstoff; die Farbe wird stets lichter, zuletzt gelblich grau; die Masse fühlt sich dann talgartig an. Die Analyse zeigte, dass dieses Product 71,9 Procent Gold enthielt; der Formel AuBr entsprechen 71,01 Procent, und hat man es demnach mit dem Goldbromür zu thun.

Das Goldbromür ist ein luftbeständiger gelblich grauer Körper, leicht zerreiblich, von talgartigem Aussehen und unlöslich in Wasser. Bei etwas erhöhter Temperatur zersetzt es sich in Brom und Gold. Gleich dem Goldchlorür wird es von Bromwasserstoffsäure in Wasserstoffgoldbromid und Gold zersetzt.

9) Goldoxydhydrat. Zur Darstellnng von Goldoxydhydrat habe ich folgende Methode benutzt, die leicht und schnell zum Ziele führt. Eine stark verdünnte Lösung von neutralem Goldchlorid, etwa ein Mol. Goldchlorid und 800 Mol. Wasser, wird mit genau drei Aequivalenten Natronhydratlösung versetzt und erwärmt. Die Flüssigkeit wird erst hellgelb, später dunkelbraun; alsdann wird eine Lösung von schwefelsaurem Natron zugesetzt, wodurch sich das Goldoxydhydrat mit dunkelbrauner, dem Eisenoxydhydrat sehr ähnlicher Farbe niederschlägt. Die neutral reagirende, schwach gelbliche Flüssigkeit wird abgegossen, der Niederschlag erst decantirt, später auf dem Filter gewaschen, bis das Filtrat keine Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure zeigt. Das Filtriren geht etwas langsam, weil das schwere Pulver sich fest an das Papier anlegt; es ist deshalb rathsam, vorher gut decantirt zu haben, um die Dauer des Aussüssens zu vermindern. Das Pulver wird dann wieder vom Filter abgespült, mit starker Salpetersäure erwärmt und nochmals decantirt und gewaschen. Eine Concentration der benutzten Salpetersäure zeigte, dass die mit dem Goldoxydhydrat niedergeschlagene Quantität Natron nur sehr gering war. Die Farbe des Goldoxydhydrats ändert sich durch diese Digestion mit Salpetersäure nicht.

Das Goldoxydhydrat ist dunkelbraun und unlöslich in Wasser, löst sich dagegen leicht in stark verdünnter Bromwasserstoffsäure, langsamer aber in stark verdünnter Chlorwasserstoffsäure.

10) Chlorwasserstoff-Goldchlorid, $AuCl_4H.4H_2O$. Der Gehalt an Krystallwasser des fein gepulverten völlig getrockneten Körpers beträgt vier Molecüle; die ältere Angabe Weber's, sowie

die neuere von P. Schottländer (Ann. d. Chemie Band 217. Seite 312), bezüglich einer Verbindung mit $3\,H_2O$, beziehen sich auf ein theilweise entwässertes Product (vergl. Seite 407 ff.).

B. Thermochemische Untersuchung der Verbindungen des Goldes.

1) Verhalten der Wasserstoffsäuren zu den Haloidverbindungen des Goldes. Goldchlorid und Goldbromid bilden mit den entsprechenden Wasserstoffsäuren Verbindungen, die ganz den Charakter einbasischer Säuren besitzen; es sind dies die Körper $AuCl_4H$ und $AuBr_4H$. Um die Wärmetönung bei der die Bildung dieser Säuren aus den Haloidverbindungen des Goldes durch Addition der Wasserstoffsäuren kennen zu lernen, wurden Lösungen von Chlorid und Bromid mit Chlorwasserstoffsäure resp. Bromwasserstoffsäure vermischt und die Wärmetönung gemessen. Der untere Behälter des Calorimeters enthielt die Goldlösung, der obere die Säure. Wie gewöhnlich ist

a die Wassermenge des oberen Behälters in Grammen;
b „ „ „ unteren „ „ „
s die Menge des gelösten Körpers, in Molecülen ausgedrückt;
t_a und t_b die Temperaturen der beiden Flüssigkeiten;
t_c die Temperatur der entstehenden Mischung;
R die Wärmetönung auf ein Molecül berechnet nach der Formel

$$R = \frac{1}{s}[a\,(t_c - t_a) + (b + 8)\,(t_c - t_b)]$$

$(AuCl^3\,Aq\,,\,HCl\,Aq)$

No.	a	b	s	t_a	t_b	t_c	R
2325	327	516	$\frac{1}{11}$	17,440°	17,700°	18,080°	4488^c
2326				16,810	17,805	17,910	4568

$(AuBr^3\,Aq\,,\,HBr\,Aq)$

2327	300	470	$\frac{1}{23}$	16,370°	16,260°	16,700°	7725
2328				16,415	16,300	16,745	7675

In beiden Fällen tritt eine Wärmeentbindung hervor, und zwar wird

$$(Au\,Cl^3\,Aq\,,\,H\,Cl\,Aq) = 4530^c$$
$$(Au\,Br^3\,Aq\,,\,H\,Br\,Aq) = 7700.$$

Die Reaction der Bromwasserstoffsäure auf das Bromid ist demnach von einer bedeutend stärkeren Wärmeentwicklung begleitet, als die entsprechende der Chlorwasserstoffsäure auf das Chlorid. Bemerkenswerth ist, dass diese Reaction, obgleich sie in den völlig gemischten Flüssigkeiten stattfindet, dennoch nicht momentan ist; beim Chlorid verlaufen etwa zwei Minuten, bevor die Reaction beendet ist. —

Bekanntlich wird die Goldchloridlösung durch einen Zusatz von Bromwasserstoffsäure dunkelbraun gefärbt, und ist dies durch die Bildung der stark gefärbten Verbindung $Au\,Br_4\,H$ zu erklären. Aeltere Versuche haben auch gezeigt, dass eine Goldchloridlösung mit Bromwasserstoffsäure eingedampft völlig in Bromidlösung umgeändert wird, indem die Chlorwasserstoffsäure sich verflüchtigt. Ich habe diese Reaction einer thermischen Untersuchung unterworfen, um zu genauerer Kenntniss derselben zu gelangen. Folgende vier Versuche wurden angestellt:

$$\left\{\begin{array}{l} Au\,Cl_3\,.\,600\,H_2\,O + H_3\,Br_3\,.\,600\,H_2\,O \\ Au\,Br_3\,.\,600\,H_2\,O + H_3\,Cl_3\,.\,600\,H_2\,O \end{array}\right.$$
$$\left\{\begin{array}{l} Au\,Cl_4\,H\,.\,800\,H_2\,O + H_4\,Br_4\,.\,800\,H_2\,O \\ Au\,Br_4\,H\,.\,800\,H_2\,O + H_4\,Cl_4\,.\,800\,H_2\,O. \end{array}\right.$$

No.	Reaction	t_a	t_b	t_c	s	R
2329	$(Au\,Cl^3\,Aq\,,\,3\,H\,Br\,Aq)$	18,290°	18,165	18,920°	$\frac{1}{24}$	15209^c
2330	$(Au\,Br^3\,Aq\,,3\,H\,Cl\,Aq)$	17,902	18,055	18,175		4279
2331	$(Au\,Cl^4\,H\,Aq\,,4\,H\,Br\,Aq)$	18,302	18,050	18,650	$\frac{1}{32}$	13805
2332	$(Au\,Br^4\,H\,Aq\,,4\,H\,Cl\,Aq)$	17,670	17,805	17,720		−509

In allen Versuchen ist $a = b = 450$ Grm., und die Berechnung geschieht nach der Formel Seite 392.

Aus den Versuchen geht nun erstens hervor, das die Wärmetönung bei der Reaction von Bromwasserstoffsäure auf die entsprechende Chlorverbindung weit grösser ist, als wenn umgekehrt

Chlorwasserstoffsäure auf die Bromverbindung reagirt. Nun ist aber (vergl. Band I, Seite 111) die Differenz der Wärmetönung zweier zusammengehöriger reciproker Versuche gleich der Differenz der Neutralisationswärme des Goldoxyds, auf die beiden Säuren bezogen; d. h.

$$\left.\begin{matrix}(Au\,Cl^3\,Aq\,,\,3\,H\,Br\,Aq)\\ -(Au\,Br^3\,Aq\,,\,3\,H\,Cl\,Aq)\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}(Au\,O^3\,H^3\,,\,3\,H\,Br\,Aq)\\ -(Au\,O^3\,H^3\,,\,3\,H\,Cl\,Aq)\end{matrix}\right.$$
$$15209^c - 4279 \quad = \quad 10930^c,$$

und ebenso für die beiden letzten Versuche

$$\left.\begin{matrix}(Au\,Cl^4\,H\,Aq\,,\,4\,H\,Br\,Aq)\\ -(Au\,Br^4\,H\,Aq\,,\,4\,H\,Cl\,Aq)\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}(Au\,O^3\,H^3\,,\,4\,H\,Br\,Aq)\\ -(Au\,O^3\,H^3\,,\,4\,H\,Cl\,Aq)\end{matrix}\right.$$
$$13805^c + 509^c \quad = \quad 14314^c.$$

Aus diesen Zahlen geht erstens hervor, dass die Neutralisationswärme des Goldoxyds für Bromwasserstoffsäure grösser ist als für Chlorwasserstoffsäure, und zwar um 10930^c, wenn sie auf drei Molecüle Säure bezogen wird, dagegen um 14314^c grösser, wenn vier Molecüle Säure angewendet werden. Der Unterschied von 3384^c rührt daher, dass die normale Goldbromidlösung mit einem Molecül Bromwasserstoff nach den oben besprochenen Versuchen 7700^c entwickelt, während das Chlorid mit Chlorwasserstoffsäure nur 4530^c aufzuweisen hat, oder 3170^c weniger, was mit der hier gefundenen Differenz 3384^c übereinstimmt.

Ferner zeigen die Versuche No. 2331—32, dass die Lösung des Wasserstoffgoldchlorids fast vollständig von vier Molecülen Bromwasserstoff zu Wasserstoffgoldbromid zersetzt wird; der vollständigen Zersetzung würde nämlich 14314^c entsprechen, während der Versuch 13805^c gegeben hat. Die Avidität der Bromwasserstoffsäure für Goldoxyd ist demnach beträchtlich grösser als diejenige der Chlorwasserstoffsäure.

Endlich zeigen die Versuche No. 2329—30, dass sowohl die Chlorwasserstoffsäure die Lösung des neutralen Goldbromids, als auch die Bromwasserstoffsäure diejenige des neutralen Goldchlorids zersetzt. Die Zersetzung erreicht fasst die Grenze, welche der Bindung der ganzen Menge Bromwasserstoffsäure als Wasserstoffgoldbromid entspricht; d. h.

$$Au\,Cl_3 + 3\,H\,Br = \tfrac{3}{4}\,Au\,Br_4\,H + \tfrac{1}{4}\,Au\,Cl_4\,H + 2\,H\,Cl;$$

dieser Reaction entspricht nämlich

$$\tfrac{3}{4}.10930^c + \tfrac{3}{4}.7700^c + \tfrac{1}{4}.4530^c = 15105^c$$

und der entgegengesetzten 4175°, während die beiden Versuche 15209° und 4279° gegeben haben.

2) Neutralisationswärme des Goldoxydhydrats. Durch Auflösen von Goldoxydhydrat in den besprochenen Säuren erhält man eine direkte Bestimmung der Wärmetönungen, deren Differenz wir oben gefunden haben. Die Versuche wurden in der folgenden Weise angestellt. Die Bromwasserstoffsäure hatte die Concentration $HBr + 200H_2O$, die Chlorwasserstoffsäure dagegen $HCl + 100H_2O$; das Hydrat löst sich nämlich bedeutend leichter in Brom- als in Chlorwasserstoffsäure, weshalb die Concentration ersterer halb so gross als die der letzteren genommen wurde. Die Säure war im oberen Behälter enthalten, und zwar wurde $\frac{1}{8}$ Mol. HBr und $\frac{3}{8}$ Mol. HCl benutzt, weil dann die Wassermenge in beiden Fällen dieselbe wurde, nämlich 400 Grm. Der untere Behälter enthielt 450 Grm. Wasser, in welchem eine willkürliche Menge Goldoxydhydrat suspendirt war. Die Quantität wurde nach dem Versuche in der Art bestimmt, dass die ganze in jedem Versuche entstandene Flüssigkeit durch schweflige Säure reducirt und das Gewicht des gefällten Goldes bestimmt wurde; dieses Gewicht in Grammen ist in der folgenden Tabelle mit n bezeichnet. Nimmt man als Atomgewicht des Goldes 196 an, so wird die Formel zur Berechnung der Versuche:

$$R = \frac{196}{n}[400(t_c - t_a) + 456(t_c - t_b)].$$

$(AuO^3H^3, 4HBrAq)$

No.	a	b	t_a	t_b	t_c	n	R
2333	400	450	18,270°	18,180°	18,680°	2,08	36940°
2334	400	450	18,290	18,115	18,765	2,60	36620
			$(AuO^3H^3, 4HClAq)$				
2335	400	450	17,930	18,065	18,340	2,48	22840
2336	400	450	17,760	17,920	18,300	3,30	23100

Die Neutralisationswärme des Goldoxydhydrats ist demnach

für 4 Mol. Bromwasserstoffsäure 36780^c
„ 4 „ Chlorwasserstoffsäure 22970.

Die Säuremenge ist nämlich in den Versuchen so gross, dass sich die Wasserstoffgoldhaloidverbindungen $AuBr_4H$ und $AuCl_4H$ bilden.

Die Neutralisationswärme der Bromwasserstoffsäure zeigt sich ebenfalls bei diesen direkten Versuchen bedeutend grösser als diejenige der Chlorwasserstoffsäure und zwar um 13810^c; oben fanden wir 14100 und 14314^c, was wohl als hinlängliche Uebereinstimmung zu betrachten ist. Die Wärmetönung bei der Reaction von drei Molecülen Wasserstoffsäure auf ein Molecül AuO_3H_3 wird erhalten durch Subtraction der Wärmemenge, welche dem vierten Molecül Säure entspricht beziehungsweise 4530 und 7700^c für Chlor- und Bromwasserstoffsäure; demnach wird die Neutralisationswärme des Goldoxydhydrats für

3 Mol. Chlorwasserstoffsäure 18440^c
3 „ Bromwasserstoffsäure 29080.

Als Mittelwerth der drei Bestimmungen der Differenz zwischen der Neutralisationswärme des Goldoxydhydrats für Brom- und Chlorwasserstoffsäure erhalten wir alsdann

für 4 Mol. Säure 14075^c
„ 3 „ „ 10905;

wir werden gleich für diese Werthe eine Anwendung finden.

3) Bildungswärme des Goldoxydhydrats, des Goldchlorids und des Goldbromids. Zur Bestimmung der Bildungswärme des Goldchlorids wurde eine Lösung von neutralem Goldchlorid mit schwefliger Säure reducirt. Da das neutrale Goldchlorid leicht in beliebiger Menge und mit constanter Zusammensetzung nach der von mir Seite 384 beschriebenen Methode sich darstellen lässt, so ist es zweckmässiger, dieses als das Wasserstoffgoldchlorid zu benutzen, welches schwieriger mit constanter Zusammensetzung zu erhalten ist. Da ferner die Reactionswärme sich mit der Menge des Chlorwasserstoffs ändern

nuss, wie aus dem oben besprochenen Versuche hervorgeht, so empfiehlt es sich auch aus diesem Grunde, eine neutrale Lösung anzuwenden. Meine Lösung hatte die Zusammensetzung $AuCl_3Aq$ = 29667 Gramm, d. h. dieses Gewicht enthielt ein Mol. Goldchlorid. Die Wärmeentwicklung bei der Reduction mit schwefliger Säure ist sehr bedeutend, weshalb sehr verdünnte Lösungen benutzt werden müssen; bei der angegebenen Concentration betrug die Erhöhung der Temperatur etwa zwei Grad. In jedem Versuche wurde der untere Behälter des Calorimeters mit $\frac{1}{30}$ Mol. Goldchlorid, der obere mit $\frac{1}{15}$ Mol. schwefliger Säure gefüllt; es war demnach ein Ueberschuss an schwefliger Säure zur Beschleunigung der Reduction vorhanden.

$(AuCl^3Aq, 2SO^2Aq)$

No.	a	b	t_a	t_b	t_c	n	R
2337	322	979	18,645°	18,575°	20,700°	$\frac{1}{30}$	83535°
2338	322	979	18,525	18,120	20,330		83670

Die Wärmetönung folgt aus der Formel:

$$R = 30\,[322\,(t_c - t_a) + (979 + 20)\,(t_c - t_b)].$$

Aus dem Mittelwerth der beiden Resultate, 83600°, wird die Bildungswärme des Goldoxydhydrats in folgender Art berechnet:

$$.83600^c \mid 2(AuCl^3Aq, 2SO^2Aq) = \begin{cases} 3\,(SO^2Aq, O) & +3.63630^c \\ -2\,(AuO^3H^3, 3HClAq) & -2.18440 \\ -(Au^2, O^3, 3H^2O) & -\ x \end{cases}$$

folglich wird

$$x = (Au^2, O^3, 3H^2O) = -13190^c.$$

Die Bildungswärme des Goldoxydhydrats ist demnach negativ und zwar —13190°; dadurch erklärt sich die grosse Zersetzbarkeit desselben; von allen bis jetzt untersuchten Metalloxyden ist das Goldoxyd das einzige, welches sich unter Wärmeabsorption bilden würde.

Ferner wird die Bildungswärme des Goldchlorids durch die folgende Gleichung gefunden:

$$\left.\begin{array}{l|l} -\frac{1}{2}.13190^c & \frac{1}{2}(Au^2, O^3, 3H^2O) \\ +3.39320 & 3(H, Cl, Aq) \\ +\ 18440 & (Au^2O^3H^3, 3HClAq) \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l|l} (Au, Cl^3, Aq) & x \\ +\frac{3}{2}(H^2, O) & +\frac{3}{2}.68360 \end{array}\right.$$

folglich wird

$$x = (Au, Cl^3, Aq) = 27265^c.$$

Die Bildungswärme des Goldbromids wird ganz in derselben Weise gefunden, indem in der Gleichung Cl durch Br ersetzt wird; durch Benutzung der Werthe

$$(H, Br, Aq) = 28380^c \text{ und } (AuO^3H^3, 3HBrAq) = 29080^c$$

wird dann die Bildungswärme des Goldbromids

$$(Au, Br^3, Aq) = 5085^c.$$

Die Bildungswärmen der Wasserstoffhaloidverbindungen lassen sich nun leicht durch Addition der Reactionswärme der Wasserstoffsäuren für die entsprechende Haloidverbindung berechnen; es wird alsdann, indem wir sämmtliche Werthe dieses Paragraphs zusammenstellen:

$$\begin{array}{ll} (Au^2, O^3, 3H^2O) & = -13190^c \\ (Au, Cl^3, Aq) & = +27265 \\ (Au, Br^3, Aq) & = \ 5085 \\ (Au, Cl^3, ClHAq) & = \ 31795 \\ (Au, Br^3, BrHAq) & = \ 12785 \\ (Au, Cl^4, H, Aq) & = \ 71115 \\ (Au, Br^4, H, Aq) & = \ 41165. \end{array}$$

Alle diese Werthe beziehen sich auf den Zustand des Goldes, in welchem es bei der Reduction der Chloridlösung durch schweflige Säure auftritt.

4) Allotrope Zustände des Goldes. Wird eine Goldchloridlösung durch schweflige Säure reducirt, so schlägt sich das Gold als ein stark zusammenbackendes, helles Pulver nieder. Wenn dagegen eine Bromidlösung durch schweflige Säure reducirt wird, so fällt das Gold als sehr feines, dunkles Pulver nieder, welches weder durch starkes Schütteln noch nach längerer Zeit seine Pulverform ändert, selbst nach dem Trocknen bleibt es als Pulver zurück und erst bei stärkerem Erhitzen zieht es sich in

Klumpen zusammen, ähnlich dem aus der Chloridlösung niedergeschlagenen Golde. Man könnte so geneigt sein anzunehmen, dass dieser Unterschied nur von einer grösseren Zertheilung herrührt, in der That befindet sich aber das aus der Bromidlösung niedergeschlagene Gold in einem anderen allotropen Zustande als dasjenige, welches aus der Chloridlösung niedergeschlagen ist; die thermische Untersuchung weist dies unverkennbar durch die Wärmetönung nach, welche die Reduction der Goldbromidlösung durch schweflige Säure begleitet.

Ich wählte für diese Untersuchung das Wasserstoffgoldbromid, weil dieser Körper, $AuBr_4H + 5H_2O$, sich leicht rein darstellen lässt, ausserdem leicht krystallisirbar und luftbeständig ist. Die Versuche wurden in ähnlicher Weise wie die entsprechenden mit dem Chlorid angestellt. In jedem Versuche wurde ebenso wie dort $\frac{1}{30}$ Mol. Goldbromid und $\frac{1}{15}$ Mol. schweflige Säure benutzt.

$(AuBr^4H\,Aq, 2SO^3\,Aq)$

No.	a	b	t_a	t_b	t_c	s	R
2339	318,8	603	18,320°	17,605°	20,060°	$\frac{1}{30}$	61680°
2340	318,8	603	18,920	17,820	20,415		61890

R wird nach der folgenden Formel berechnet:

$$R = \frac{1}{s}[a(t_c - t_a) + (b + 8)(t_c - t_b)].$$

Der Mittelwerth ist 61785°. Nun ist aber

$$(AuBr^4H\,Aq, 2SO^3\,Aq) = \begin{cases} \frac{2}{3}(SO^3\,Aq, O) - (AuO^3H^3, 4HBr\,Aq) \\ -(Au^2, O^3, 3H^2O); \end{cases}$$

für die entsprechende Reduction des Wasserstoffgoldchlorid wird die Formel dieselbe, nur tritt Cl an Stelle von Br; durch Subtraction erhält man dann

$$\left.\begin{array}{l} +(AuCl^4H\,Aq, 2SO^3\,Aq) \\ -(AuBr^4H\,Aq, 2SO^3\,Aq) \end{array}\right\} = \begin{cases} +AuO^3H^3, 4HBr\,Aq) \\ -(AuO^3H^3, 4HCl\,Aq) \end{cases}$$

d. h. die Differenz der Reductionswärme ist gleich der umgekehrten Differenz der Neutralisationswärme. Die Reductionswärme

des Goldchlorids ist nach No. 2337—38 gleich 83600c, würde demnach für das Wasserstoffgoldchlorid 83600c — 4530c = 79070c betragen. Die Differenz der Reductionswärmen müsste alsdann

$$79070^c - 61785^c = 17285^c$$

betragen, während wir oben nach drei Methoden die wahre Differenz der Neutralisationswärmen zu 14075c bestimmt haben. Die Differenz von 3210c zwischen den Werthen 17285c und 14075c, von welchen der erste das Resultat der direkten Versuche ist, der letzte der Mittelwerth der drei auf indirektem Wege übereinstimmend gefundenen Resultate, kann nur dadurch erklärt werden, dass das Gold nicht als derselbe Körper auftritt, wenn es einmal aus Chlorid, das andere Mal aus Bromid reducirt wird. Ich habe oben die verschiedenen physikalischen Eigenschaften der beiden Producte besprochen; hier zeigen dieselben sich nun auch in thermischer Beziehung verschieden, und zwar ist die dem aus Goldbromid reducirten Golde innewohnende Energie für jedes Atom um 3210c grösser, als diejenige des aus dem Chlorid reducirten Goldes. Bezeichnen wir die letzte Modification des Goldes mit Au, diejenige des aus dem Bromid reducirten mit Au_a, dann ist die verschiedene Energie dieser beiden allotropen Zustände des Goldes nach meiner Schreibart (vergl. Band I, Seite 8) durch

$$(Au_a) = (Au) + 3210^c$$

zu bezeichnen.

Der Uebergang des aus dem Bromid reducirten Goldes in diejenige Modification, in welcher das aus dem Chlorid reducirte Gold sich befindet, ist demnach von einer Wärmeentwicklung von 3210c für jedes Atom begleitet.

Während das Gold aus der Bromidlösung als ein feines dunkles Pulver durch schweflige Säure niedergeschlagen wird, erhält man es als ein ebenfalls sehr feines, aber ganz metallglänzendes Pulver, bei der Darstellung aus dem Chlorür oder dem Bromür durch Chlor- oder Bromwasserstoffsäure. Ein ähnliches Pulver wird auch durch die Reduction des Bromürs und des Jodürs durch schweflige Säure erhalten. Es scheint diese Modification sich noch weiter von derjenigen zu trennen, in welcher das Gold durch Reduction des Chlorids mittelst schwefliger Säure erhalten wird. Wie wir gleich (S. 405) sehen werden, beträgt

der Unterschied der Energie dieser beiden Modificationen auf ein Atom etwa 4700°, so dass das aus dem Jodür u. s. w. reducirte Gold 4700° entwickelt, wenn es in die erstbesprochene Modification übergeführt wird; d. h.

$$(Au) = (Au) + 4700^{c}.$$

Das Gold befindet sich demnach in den beiden hier besprochenen Modificationen in einem mehr activen Zustande, als das aus dem Chlorid durch schweflige Säure reducirte Gold.

5) Goldchlorür, Goldbromür und Goldjodür. Die Messung der Bildungswärme dieser Verbindungen ist mit mehreren Schwierigkeiten verknüpft. Für das Chlorür und Bromür habe ich die Grösse dadurch zu messen versucht, dass ich die Wärmetönung bestimmte, wenn diese Verbindungen durch Chlor- und Bromwasserstoffsäure zersetzt werden. Für das Bromür habe ich ferner die Wärmetönung bei der Reduction desselben durch schweflige Säure gemessen, und für das Jodür theils die Reduction desselben durch schweflige Säure, theils die Bildung desselben aus Goldchlorid und Jodkalium der Untersuchung unterworfen.

Die Zersetzung des Chlorürs und Bromürs wurde in folgender Weise untersucht. Das Calorimeter enthielt die Wasserstoffsäure, welche für das Chlorür die Concentration $HCl + 100\,H_2O$ hatte, für das Bromür dagegen $HBr + 200\,H_2O$. Ebenso wie das Goldoxyd sich langsamer in Chlorwasserstoffsäure als in Bromwasserstoffsäure löst, so ist auch die Zersetzung des Chlorürs langsamer als diejenige des Bromürs, weshalb für jenes die Concentration der Säure doppelt so gross als für dieses gewählt wurde. Nach Beobachtung der Temperatur wurde eine unbestimmte Menge Chlorür resp. Bromür in die Flüssigkeit eingetragen, und die Temperaturänderung beobachtet. Nach beendeter Reaction wurde dann die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Metall abgegossen, und die Menge des in derselben gelösten Goldchlorids resp. Bromids durch Reduction mittelst schwefliger Säure als Gold bestimmt. Das Gewicht in Grammen des aus der Lösung gewonnenen Goldes ist in den folgenden Tabellen mit n bezeichnet. Die Wassermenge betrug in allen Versuchen 600 Grm., und die Berechnung geschieht nach der Formel:

$$R = \frac{196}{n}(t_2 - t_1)\,606.$$

In den Versuchen mit dem Chlorür wurde demnach in jedem Versuche $\frac{1}{3}$, in den anderen Versuchen $\frac{1}{6}$ Mol. der Wasserstoffsäure benutzt.

(3 Au Cl, H Cl Aq)

No.	T	t_1	t_2	n	R
2341	17,2°	17,410°	17,530°	2,89^{gr}	4930^c
2342	17,2	17,340	17,455	2,72	5022
		(3 Au Br, H Br Aq)			
2343	14,5	14,530	14,700	5,42	3723
2344	18,3	18,155	18,362	6,86	3583

Da die Reaction nach der Formel

$$3\,Au\,Cl + H\,Cl\,Aq = Au\,Cl_4\,H\,Aq + 2\,Au$$

verläuft, so wird die thermische Reactionsgleichung

$$R = (Au, Cl^3, Cl\,H\,Aq) - 3\,(Au, Cl)$$

und gilt analog für die Bromverbindung. Die Bildungswärme des Chlorürs und des Bromürs lässt sich demnach aus dieser Gleichung berechnen, nachdem ich oben diejenige des Wasserstoffgoldchlorids und -bromids gegeben habe. Nun aber schlägt sich das Gold in der allotropen Modification (Au_β) nieder, verschieden von derjenigen, für welche die Bildungswärme des Chlorids bestimmt worden ist, und für welche diejenige des Chlorürs berechnet werden sollte; man muss deshalb der Gleichung die folgende Form geben:

$$R + 2\,(Au_\beta) - 2\,(Au) = (Au, Cl^3, Cl\,H\,Aq) - 3\,(Au, Cl).$$

Bezeichnen wir die hinzugeführte Differenz der Energie der Goldmoleküle beider Modifikationen mit $2x$, dann wird unter Benutzung der oben gegebenen Werthe für die Bildungswärme der fraglichen Verbindungen (vergl. S. 398)

$$(Au, Cl) = 8940^c - \tfrac{2}{3}x$$
$$(Au, Br) = 3044 - \tfrac{2}{3}x.$$

Zur Bestimmung der unbekannten Grösse x wurde nun die Wärmetönung bei der Reduction des Goldbromürs durch schweflige Säure gemessen; das Gold scheidet sich nämlich bei dieser Reaction in ähnlicher Form aus, wie bei der Zersetzung des Bromürs durch Bromwasserstoffsäure. Die schweflige Säure hatte die Concentration $SO_2\,Aq = 6600$ Grm.; für den Versuch wurden 450 Grm. benutzt. In dieser Säure wurden acht Grm. Goldbromür, das auf je 286,7 Grm. 80 Grm. Brom enthielt, gelöst. Das Bromür enthielt demnach etwas freies Gold, und dem angewandten Gewichte entsprachen 7,701 Grm. reines Bromür. Die Berechnung der Wärmetönung geschieht nach der Formel

$$R = \frac{276}{7{,}701}(t_2 - t_1)\,445{,}8.$$

$(2\,AuBr, SO^2Aq)$

No.	T	t_1	t_2	m	R
2345	18,5°	18,505°	19,825°	7,701gr	42760c

Die Reaction ist in diesem Falle

$$2\,AuBr + H_2O + SO_2\,Aq = 2\,Au + 2\,BrH + SO_3\,Aq,$$

und die thermische Reactionsformel wird demnach

$$R + 2(Au_\beta) - 2(Au) = (SO^2Aq, O) + 2(Br, H, Aq) - (H^2, O) - 2(Au, Br)$$

oder

$$42760 + 2x = 63630 + 2 \cdot 28380 - 68360^c - 2\,(Au, Br)$$

$$(Au, Br) = 4635 - x.$$

Aus dieser und der oben aus der Zersetzung des Bromürs durch Bromwasserstoffsäure abgeleiteten Gleichung

$$(Au, Br) = 3044 - \tfrac{1}{2}x$$

resultiren die beiden unbekannten Grössen

$$(Au, Br) = -\ 138^c$$
$$x\ \ = +\ 4773$$

oder in Worten, dass ein Atom Gold beim Uebergang aus der hier erhaltenen Modification in diejenige, welche bei der Re-

duction des Chlorids durch schweflige Säure entsteht, 4773^c entwickeln würde.

Ich habe diesen Werth durch ein paar andere, die Bildung und Zersetzung des Jodids betreffende Versuche controlirt. Eine neutrale Goldchloridlösung, $AuCl_3 + 500\,H_2O$, wurde mit einer Lösung von Jodkalium, $3\,KJ + 500\,H_2O$, niedergeschlagen, und zwar wurden $\frac{1}{20}$ Mol. $AuCl_3$ und $\frac{3}{20}$ Mol. KJ benutzt. Die Wassermenge jeder der beiden Flüssigkeiten betrug demnach 450 Grm. und die Formel für die Berechnung wird

$$R = 20\,[450\,(t_c - t_a) + 458\,(t_c - t_b)].$$

$(AuCl^3\,Aq\,,\,3\,KJ\,Aq)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	R
2346	15,8°	14,520°	16,395°	17,980°	45660^c

Da die Reaction der Formel

$$AuCl_3 + 3\,KJ = AuJ + 3\,KCl + J_2$$

entspricht, so wird die thermische Reactionsformel

$$R = 3\,(K, Cl, Aq) - 3\,(K, J, Aq) + (Au, J) - (Au, Cl^3, Aq)$$

$$45660^c = 3.101170^c - 3.75020^c + (Au, J) - 27265^c,$$

und man erhält dann als Bildungswärme des Goldjodürs

$$(Au, J) = -5525^c.$$

Schliesslich habe ich auch die Wärmetönung bei der Reduction des Goldjodürs durch schweflige Säure gemessen und zwar durch zwei Versuche unter verschiedenen Bedingungen, um eine grössere Genauigkeit zu erreichen. Im ersten Versuch No. 2347 hatte die schweflige Säure die Concentration $SO^2\,Aq$ = 6000 Grm., und 700 Grm. derselben wurden benutzt; der Wasserwerth des Calorimeters war 20 Grm. und der totale Wasserwerth demnach 712,5 Grm. Das Gewicht des benutzten Goldjodürs war 10,83 Grm.; der Analyse zufolge hatte das Jodür die Zusammensetzung 127 Jod und 199,5 Gold; es enthielt demnach nur einen geringen Ueberschuss von Gold und entsprach einem Gewicht von 10,71 Grm. reines Jodür, welcher Werth in der Tabelle mit *

bezeichnet ist. In dem zweiten Versuche, No. 2348, wurden $\frac{1}{10}$ Mol. SO_2, $\frac{1}{10}$ Mol. HCl und 513 Grm. Wasser benutzt; der Wasserwerth des Calorimeters war fünf Grm., und der totale Wasserwerth demnach 518 Grm. In diesem Versuche wurden 23,10 Grm. Jodür reducirt, welches der Analyse zufolge auf 127 Jod 229,2 Gold enthielt; es war nämlich etwas stärker erhitzt worden und enthielt deshalb etwas mehr Gold; das benutzte Gewicht entspricht 20,95 Grm. reinem Jodür. Die Berechnung geschieht nach der Formel

$$R = \frac{323}{n}(t_2 - t_1)(b + p),$$

in welcher 323 das Moleculargewicht des Goldjodürs ist.

$(2\,Au\,J, SO^2\,Aq)$

No.	T	$b+p$	t_1	t_2	n	R
2347	19,0°	712,5^{gr}	18,180°	18,730°	10,71^{gr}	23630°
2348	19,6	518,0	18,450	19,900	20,95	23164

Da das Gold sich hier in der Modification (Au_β) abscheidet, so wird die thermische Reactionsformel

$$R + 2(Au_\beta) - 2(Au) = (SO^2Aq, O) + 2(H, J, Aq) - (H^2, O) - 2(Au, J)$$
$$23397^c + 2x = 63630^c + 2.13170^c - 68360 - 2(Au, J)$$

ganz wie bei dem entsprechenden Versuche mit Goldbromür No. 2345. Aus der Formel folgt

$$(Au, J) = -893^c - x.$$

Da nun der Versuch No. 2346

$$(Au, J) = -5525^c$$

gegeben hat, so findet man für x:

$$x = 4632^c,$$

während wir oben auf ganz anderen Wegen 4773° gefunden hatten; der Mittelwerth ist 4700°, oder in Worten: die Energie des aus dem Jodür und Bromür ausgeschiedenen Goldes ist für jedes Atom um 4700° grösser als diejenige des aus dem Chlorid reducirten. Der Uebergang von dem ersteren allotropen Zustand in den letzteren ist demnach von einer Wärmeentwicklung von 4700° begleitet.

Da nun das Gold bei der Reduction des Chlorürs sich ganz in derselben Form wie bei der Reduction des Bromürs und Jodürs ausscheidet, so erhalten wir nach den aus den Versuchen No. 2341—44 abgeleiteten Werthen, indem wir für $x = 4700^c$ setzen:

$$(Au, Cl) = +5810^c$$
$$(Au, Br) = -80$$
$$(Au, J) = -5520.$$

Die Bildungswärme des Goldchlorürs ist demnach positiv, 5810^c, diejenige des Bromürs fast Null, und diejenige des Jodürs stark negativ, —5520^c. Eine kleine Unsicherheit in diesen Zahlen lässt sich wegen der besprochenen Allotropie des Goldes nicht vermeiden; die Zahlen gelten für diejenige Modification, welche dem aus dem Goldchlorid reducirten Metall entspricht.

6) Lösungswärme des Goldbromids. Wie schon oben näher besprochen, zeigt sich ein grosser Unterschied zwischen den Eigenschaften des wasserfreien Chlorids und Bromids. Während jenes äusserst hygroskopisch ist und an der Luft leicht zerfliesst, ist das Goldbromid luftbeständig. Dieser Unterschied giebt sich auch durch die verschiedenen Lösungswärmen dieser Verbindungen zu erkennen; denn während das Chlorid sich mit Wärmeentbindung löst, findet bei der Lösung des Bromids eine Wärmeabsorption statt, deren Grösse durch folgende Versuche bestimmt wurde. In dem Versuch No. 2349 wurde Goldbromid in 600 Grm. Wasser gelöst; die Lösung geht sehr langsam vor sich, und ich bestimmte deshalb nach dem Versuche das gelöste Gewicht Bromid als Gold; ich fand 3,20 Grm. Gold, was 7,12 Grm. Goldbromid entspricht. Zur Controlle wurden im Versuch No. 2350 5 Grm. Bromid in Bromwasserstoffsäure gelöst ($\frac{1}{4}$ Mol. HBr und 438,6 Grm. Wasser); in diesem Falle verläuft die Lösung schnell und zwar unter Wärmeentbindung.

No.		$b+p$	t_1	t_2	n	R
2349	($AuBr^3$, Aq)	606	18,140°	18,040°	7,12	—3710^c
2350	($AuBr^3$, HBr Aq)	454	18,200	18,300	5,00	+3880

Die Berechnung der Versuche geschieht, da 436 das Molecülargewicht für $AuBr_3$ ist, nach der Formel

$$R = \frac{436}{n}(t_2 - t_1)(b + p).$$

In dem Versuche No. 2350 wurde Goldbromid in Bromwasserstoffsäure gelöst; die Reaction ist demnach

$$(AuBr^3, HBr\,Aq) = (AuBr^3, Aq) + (AuBr^3\,Aq, HBr\,Aq);$$

da ich für die letzte Grösse den Werth 7700^c gefunden habe (vergl. Seite 392), so wird

$$(AuBr^3, Aq) = 3880^c - 7700^c = -3820^c,$$

während der direkte Versuch No. 2349 den Werth -3710^c gegeben hat; der Mittelwerth dieser beiden Grössen ist -3760^c. Aus demselben und und der schon mitgetheilten Lösungswärme der Chlorverbindung (Seite 203)

$$(AuCl^3, Aq) = +4450^c$$

folgt aus den Formeln

$$(Au, Cl^3) = (Au, Cl^3, Aq) - (AuCl^3, Aq) = 27265^c - 4450^c$$
$$(Au, Br^3) = (Au, Br^3, Aq) - (AuBr^3, Aq) = 5085 + 3760$$

die Bildungswärme des Goldchlorids und des Goldbromids im wasserfreien Zustande:

$$(Au, Cl^3) = 22815^c$$
$$(Au, Br^3) = 8845.$$

7) Wassergehalt des Chlorwasserstoff-Goldchlorids. Das krystallisirte Chlorwasserstoffgoldchlorid enthält nach meinen Untersuchungen (Berichte d. D. chem. Ges. Band 10, Seite 1633) vier Molecüle Wasser und entspricht also der Formel

$$AuCl_4H.4H_2O.$$

Die Lösungswärme desselben folgt aus den Versuchen No. 1885—86 und beträgt -5830^c. Wenn diese Verbindung längere Zeit hindurch trockner Luft ausgesetzt wird, verliert sie ein Molecül Wasser, und das ist die Ursache, wes-

halb die ältere Analyse von Weber, sowie die kürzlich von Schottländer (Annalen d. Ch., Band 217, Seite 312) veröffentlichte nur drei Molecüle Wasser gezeigt haben; die Analyse ist nämlich mit der verwitterten Verbindung durchgeführt worden.

Entscheidend ist hierfür eine Bestimmung der Lösungswärme des verwitterten, drei Molecüle Wasser enthaltenden Salzes. Etwa 150 Grm. der normalen, krystallisirten Verbindung wurden dargestellt; die Krystalle wurden zerrieben und getrocknet; sie bildeten ein zartes Pulver und zeigten bei der Analyse auf 8,71 Grm. der Verbindung 4,16 Grm. Gold oder 47,76 Procent. Die Verbindung $AuCl_4H.4H_2O$ verlangt 47,80 Procent Gold; die Verbindung enthielt also, ebenso wie die vor etwa sechs Jahren untersuchte, vier Molecüle Wasser.

Die vier Molecüle Wasser enthaltende Verbindung verblieb nun während etwa drei Wochen im Trockenschranke über Kalk. Alsdann wurde dieselbe untersucht und zeigte auf 9,015 Grm. 4,485 Grm. Gold, d. h. 49,75 Procent; da der Verbindung mit drei Molecülen Wasser ein Procentgehalt an Gold von 49,98 entspricht, so hatte also die ursprüngliche ein Molecül Wasser abgegeben.

Die Lösungswärme dieser, nur drei Molecüle Wasser enthaltenden Verbindung wurde alsdann gemessen; b ist das Gewicht des zur Lösung benutzten Wassers, p der Wasserwerth des Calorimeters, a das Gewicht des gelösten Körpers; die Lösungswärme wird dann für ein Molecül oder 393,5 Grm.

$$R = (b + p)(t_c - t_b)\frac{393{,}5}{a}.$$

a	$b+p$	t_b	t_c	R
14,36gr	456	17,005°	16,725°	— 3500c
26,68	606	17,350	16,950	— 3576

Unter Berücksichtigung der benutzten Gewichte, a, der Verbindung folgt für die Lösungswärme der Mittelwerth — 3550c.

Für die vier Molecüle Wasser enthaltende Verbindung fanden wir vorher — 5830^c, folglich wird das vierte Molecül Wasser mit einer Wärmeentwicklung von 2280^c gebunden. Wir finden hier dieselbe Wärmetönung, welche wir schon oft für die Aufnahme der Wassermolecüle beobachtet haben (vergl. Seite 177).

Zweifellos geht nun aus dieser Untersuchung hervor, dass das krystallisirte Chlorwasserstoffgoldchlorid vier Molecüle Wasser, das verwitterte dagegen nur drei enthält; für die Lösungswärme haben wir also

Verbindung	Lösungswärme	
$AuCl_4H.4H_2O$	— 5830^c	krystallisirt
$AuCl_4H.3H_2O$	— 3550	verwittert;

erstere, vier Molecüle Wasser enthaltende Verbindung ist also die normale, d. h. die ursprüngliche, diejenige mit drei Molecülen Wasser dagegen ein theilweise entwässertes Product.

8) Rückblicke auf die Resultate. Das aus verschiedenen Lösungen oder durch ungleiche Reductionsmittel ausgeschiedene Gold zeigt allotrope Verschiedenheiten; drei solcher Modificationen habe ich untersucht. Aus der Chloridlösung durch schweflige Säure reducirt, bildet das Gold eine zusammenballende Masse; aus der Bromidlösung in ähnlicher Art reducirt, bildet es ein sehr feines, dunkles Pulver, welches selbst nach dem Trocknen seine Pulverform behält, und aus dem Chlorür, Bromür und Jodür durch schweflige Säure oder Wasserstoffsäure reducirt, bildet es ein sehr feines Pulver mit völligem Metallglanz und gelber Farbe. Diese Modificationen unterscheiden sich durch die ungleich grosse Wärmetönung bei derselben Reaction; die Energie des Goldes in diesem Zustande ist demnach verschieden, sie ist am kleinsten für das aus dem Chlorid durch schweflige Säure niedergeschlagene Gold, und alle Zahlenwerthe beziehen sich auf diesen Zustand. Für das aus dem Bromid niedergeschlagene Gold ist die Energie

um 3200^c grösser, und für das aus dem Chlorür, Bromür und Jodür abgeschiedene metallische Pulver um 4700^c grösser für jedes Goldatom. Aus den beiden letzten Modificationen bildet sich demnach die erstgenannte unter einer Entwicklung von beziehungsweise 3200 und 4700 Wärmeeinheiten.

Die Affinität des Goldes zum Chlor und zum Brom ist positiv; das Gold verbindet sich direkt mit diesen Körpern zu intermediären Verbindungen, $AuCl_3 . AuCl$ und $AuBr_3 . AuBr$. Das Chlorid, $AuCl_3$, bildet sich unter einer Wärmeentwicklung von 22815^c; das Bromid, $AuBr_3$, giebt dagegen nur 8845^c, und die Bildung des Jodids würde demnach wohl eine stark negative Wärmetönung zeigen. Die Bildungswärme ist für das Chlorür, AuCl, 5810^c, für das Bromür, AuBr, fast Null, und für das Jodür, AuJ, — 5520^c; alle Verbindungen sind als feste, wasserfreie Körper untersucht, und die Wärmetönung ist auf ein Atom oder 196 Grm. Gold bezogen.

Zum Sauerstoff ist die Affinität des Goldes negativ $(Au^2, O^3, 3H^2O) = -13190^c$; dadurch wird die grosse Zersetzbarkeit dieses Oxyds erklärlich.

Die Neutralisationswärme des Goldoxydhydrats ist verhältnissmässig gross, aber es zeigt sich die eigenthümliche Erscheinung, dass die Neutralisationswärme der Bromwasserstoffsäure bedeutend grösser ist als diejenige der Chlorwasserstoffsäure; für ein Mol. AuO_3H_3 und drei Mol. Wasserstoffsäure in wässriger Lösung beträgt sie beziehungsweise 29080 und 18440^c. Hiermit ist die Reaction aber nicht beendet; denn ein viertes Molecül Wasserstoffsäure giebt noch eine starke Wärmeentwicklung von resp. 7700 und 4530^c, und Goldoxydhydrat giebt demnach mit vier Mol. Bromwasserstoffsäure die Wärmeentwicklung 36780^c, mit vier Mol. Chlorwasserstoffsäure dagegen 22970^c, indem sich dann die sauren Haloidverbindungen $AuCl_4H$ u. s. w. bilden.

Bromwasserstoffsäure zersetzt die Goldchloridlösungen; wenn vier Mol. HBr auf ein Mol. $AuCl_4H$ reagiren, so ist die Zersetzung fast vollständig und findet dann mit einer Wärmeentwicklung von 13800^c statt. Reagiren dagegen drei Mol. HBr auf ein Mol. $AuCl_3$ (neutrales Goldchlorid), so bilden

sich $\frac{3}{4}$ Mol. $AuBr_4H$ und $\frac{1}{4}$ Mol. $AuCl_4H$, wobei zwei Mol. HCl ausgeschieden werden.

Schon früher haben wir gesehen, dass Bromwasserstoffsäure bei der Reaction auf Oxyde, wie Ag_2O, Hg_2O, Tl_2O, Cu_2O u. s. w., eine grössere Wärmetönung als Chlorwasserstoffsäure giebt; da aber in diesen Reactionen das Product sich als unlöslich abtrennt, so ist dieses Phänomen nicht mit dem Verhalten des Goldoxyds direkt zu vergleichen, denn hier bleiben die Producte in der Lösung; dagegen erinnert letzteres an das Verhalten des Kadmiumoxyds zu den Wasserstoffsäuren (vergl. Seite 279 ff.).

9) Thermochemische Daten des Goldes.

Reaction	Wärmetönung	Erklärungen.
$(AuCl^3 Aq, HCl Aq)$	4530[c]	Diese Versuche umfassen die Reactionen der Wasserstoffsäuren auf die löslichen Haloidverbindungen des Goldes.
$(AuBr^3 Aq, HBr Aq)$	7700	
$(AuCl^3 Aq, 4HBr Aq)$	15210	
$(AuBr^3 Aq, 3HCl Aq)$	4280	
$(AuCl^4H Aq, 4HBr Aq)$	13800	
$(AuBr^4H Aq, 4HCl Aq)$	— 510	
$(AuO^3H^3, 4HBr Aq)$	36780	Neutralisationswärme d. Goldoxydhydrats für Brom- und Chlorwasserstoffsäure.
$(AuO^3H^3, 4HCl Aq)$	22970	
$(AuCl^3 Aq, 2SO^2 Aq)$	83600	Reduction der löslichen Haloidverbindungen durch schweflige Säure.
$(AuBr^4H Aq, 2SO^2 Aq)$	61790	
$(3AuCl, HCl Aq)$	4980	Zersetzung des Chlorürs und Bromürs durch die entsprechende Wasserstoffsäure.
$(3AuBr, HBr Aq)$	3650	
$(2AuBr, SO^2 Aq)$	42760	Reduction des Bromürs und Jodürs durch schweflige Säure.
$(2AuJ, SO^2 Aq)$	23400	
$(AuCl^3 Aq, 3KJ Aq)$	45660	Neutrales Goldchlorid durch Jodkalium zersetzt.

Reaction	Wärmetönung	Erklärungen.
$(Au Br^4 H . 5 H^2 O, Aq)$	—11400c	Direkte Messung der Lösungswärme.
$(Au Cl^4 H . 4 H^2 O, Aq)$	— 5830	
$(Au Cl^3 . 2 H^2 O, Aq)$	— 1690	
$(Au Cl^3, Aq)$	+ 4450	
$(Au Br^3, Aq)$	— 3710	
$(Au Br^3, H BrAq)$	+ 3880	Indirekte Messung derselben.

Aus diesen direkten Bestimmungen sind die Wärmetönungen bei der Bildung der Goldverbindungen berechnet, und zwar beziehen sich die in der folgenden Tabelle enthaltenen Werthe alle auf diejenige Modification des Goldes, welche resultirt, wenn eine verdünnte Goldchloridlösung durch schweflige Säure reducirt wird. Alle Werthe gelten hier für Au = 196 und für eine mittlere Temperatur von etwa 18°.

Bildungswärme der Goldverbindungen.

Reaction	Wärmetönung	Erklärungen.
(Au, Cl^3)	22820c	Bildungswärme der wasserfreien Haloidverbindungen des Goldes.
(Au, Br^3)	8850	
(Au, Cl)	5810	
(Au, Br)	— 80	
(Au, J)	— 5520	
$(Au^2, O^3, H^2 O)$	—13190	Bildungswärme des Goldoxydhydrats.
$(Au Cl^3, Aq)$	+ 4450	Lösungswärme.
$(Au Br^3, Aq)$	— 3760	
$(Au Cl^3 . 2 H^2 O, Aq)$	— 1690	
$(Au Cl^4 H . 4 H^2 O, Aq)$	— 5830	
$(Au Cl^4 H . 3 H^2 O, Aq)$	— 3550	
$(Au Br^4 H . 5 H^2 O, Aq)$	—11400	
$(Au Cl^3, 2 H^2 O)$	+ 6140	Hydratwärme.

Reaction.	Wärmetönung	Erklärungen.
$(Au\,Cl^3, H\,Cl, 4\,H^2O)$	32130c	Krystallisirte Verbindungen.
$(Au\,Br^3, H\,Br, 5\,H^2O)$	35280	
$(Au\,O^3\,H^3, 3\,H\,Br\,Aq)$	29080	Neutralisationswärme des Goldoxydhydrats für drei und vier Molecüle Wasserstoffsäure.
$(Au\,O^3\,H^3, 3\,H\,Cl\,Aq)$	18440	
$(Au\,O^3\,H^3, 4\,H\,Br\,Aq)$	36780	
$(Au\,O^3\,H^3, 4\,H\,Cl\,Aq)$	22970	
(Au, Cl^3, Aq)	27270	Bildungswärme der gelösten neutralen Haloidverbindungen.
(Au, Br^3, Aq)	5090	
$(Au, Cl^3, H\,Cl\,Aq)$	31800	Bildungswärme der gelösten sauren Haloidverbindungen.
$(Au, Br^3, H\,Br\,Aq)$	12790	
$(Au_\alpha) - (Au)$	3200	Allotrope Modifikationen vgl. Seite 398.
$(Au_\beta) - (Au)$	4700	

XXI.
Platin.

A. Darstellung der untersuchten Körper.

Auch für die thermische Untersuchung der Platinverbindungen war mir daran gelegen, mehrere dieser Körper in grösserer Menge leicht und rein darstellen zu können. Das Resultat meines Bestrebens, die Darstellungsmethoden zu verbessern, ist in den folgenden Seiten niedergelegt.

1) Kaliumplatinchlorür. Gewöhnlich wird dieses Salz aus Platinchlorür durch Zersetzen der salzsauren Lösung mit Chlorkalium dargestellt. Die Darstellung des Platinchlorürs auf diesem Wege ist ziemlich zeitraubend, und wird daher diese Methode unbequem.

Die Verbindung kann aber leicht direkt aus Kaliumplatinchlorid dargestellt werden, wenn man dasselbe mit Kupferchlorür reducirt.

Man rührt feuchtes Kaliumplatinchlorid mit Wasser zu einem dicken Brei an und erwärmt es; alsdann fügt man nach und nach so viel feuchtes Kupferchlorür unter stetem Umrühren hinzu, dass nur ein ganz kleiner Rest von Kaliumplatinchlorid unzersetzt zurückbleibt. Die beiden schwer löslichen Körper zersetzen sich gegenseitig zu zwei leicht löslichen Verbindungen: Kupferchlorid und Kaliumplatinchlorür, welche eine fast schwarze Lösung bilden. Es empfehlt sich, die Zersetzung unterhalb des Siedepunktes der Flüssigkeit zu vollziehen (siehe unten) und dafür Sorge zu tragen, dass kein Ueberschuss von Kupferchlorür benutzt wird, weil dieses sich im Kupferchlorid lösen und die Reindarstellung des fraglichen Salzes bedeutend erschweren würde; deshalb ist es nothwendig, einen kleinen Rest unzersetzten Kaliumplatinchlorids in der Flüssigkeit suspendirt bleiben zu lassen. Besonders leicht und sicher geht die Zersetzung vor sich, wenn präcipitirtes Kupferchlorür benutzt wird; dieses lässt sich bekanntlich sehr leicht und schnell in grossen Quantitäten in der Weise gewinnen, dass man Kupferoxyd, Kupferspähne und concentrirte Salzsäure in einem Kolben einige Zeit zum Sieden erwärmt, alsdann heiss filtrirt und die heisse Lösung mit Wasser niederschlägt.

Nach beendeter Zersetzung des Kaliumplatinchlorids durch Kupferchlorür wird die heisse Flüssigkeit filtrirt; auf dem Filter bleibt nur der kleine Ueberschuss von Kaliumplatinchlorid. Aus der filtrirten Flüssigkeit setzt sich nun beim Erkalten das Kaliumplatinchlorür in schönen rothen Krystallen ab. Zweckmässiger ist es jedoch, die Krystallisation durch Bewegung der Flüssigkeit zu stören, um kleine Krystalle zu erhalten. Nach dem Erkalten trennt man dieselben auf dem Saugetrichter so vollständig wie möglich von der Flüssigkeit und wäscht sie auf dem Filter mit starkem Weingeist so lange aus, bis die Flüssigkeit nicht mehr blau gefärbt wird. Wenn man bei der Zersetzung des Kaliumplatinchlorids nicht mehr Wasser genommen hat, als zur Bildung eines dicken Breis nöthig ist, so erhält man schon bei dieser ersten Krystallisation den grössten Theil (70 bis 80 Proc.) des Kaliumplatinchlorürs in Form von fast reinen Krystallen.

Die Mutterlauge, die nicht mit dem zum Auswaschen der Krystalle benutzten Weingeist gemischt werden darf, wird nun bis zur Hälfte oder zum Drittel eingedampft. Man thut gut

die Lösung nicht siedend einzudampfen, weil beim Siedepunkt dieser concentrirten Lösung von Kupferchlorid die Zersetzung theilweise rückgängig wird, wodurch sich etwas Kaliumplatinchlorid regenerirt. Die Lösung wird alsdann filtrirt und abgekühlt, worauf ein fernerer Theil des Kaliumplatinchlorürs auskrystallisirt, der ebenfalls mit Alkohol gewaschen wird.

Schliesslich kann die Mutterlauge mit starkem Weingeist versetzt werden, wodurch der Rest des Kaliumplatinchlorürs in Form von zarten Krystallnadeln mit hellrother Farbe niedergeschlagen wird; die Flüssigkeit enthält dann nur Kupferchlorid und eine höchst geringe Menge Platinsalz, das mit Brom gefällt werden kann.

Die gewonnenen Krystalle von Kaliumplatinchlorür sind nach einmaligem Umkrystallisiren durchaus rein. Da diese Methode sehr schnell zum Ziele führt und gleich ein reines Product liefert, so ist sie von grosser Bedeutung für die leichte Darstellung sämmtlicher Platinverbindungen, die dem Platinchlorür entsprechen, oder von diesem abgeleitet werden, wie die Doppelchloride, die Doppelnitrite, die Platinbasen u. s. w.

2) Platinchlorürwasserstoffsäure. Die Darstellung einer Lösung von Platinchlorür in Chlorwasserstoffsäure nach den bis jetzt bekannten Methoden ist eine zeitraubende Arbeit. Nachdem ich aber die direkte Darstellung des Kaliumplatinchlorürs aus dem Kaliumplatinchlorid gezeigt habe, wird auch die Darstellung der chlorwasserstoffsauren Platinchlorürlösung zu einem höchst einfachen Process.

Eine heiss gesättigte Lösung von Kaliumplatinchlorür wird mit einer concentrirten Lösung von Chlorwasserstoffplatinchlorid versetzt; dadurch scheidet sich Kaliumplatinchlorid aus, und die Lösung enthält chlorwasserstoffsaures Platinchlorür und nur eine Spur von Kaliumplatinchlorid.

Bei der Benutzung einer Platinchloridlösung von bekannter Concentration hat man selbstverständlich nur äquivalente Mengen abzuwägen, und selbst mit einer Platinchloridlösung von unbekannter Concentration trifft man leicht den Punkt der vollständigen Zersetzung. Nachdem das Kaliumplatinchlorid abfiltrirt worden ist, erhält man eine rothe Lösung von chlorwasserstoff-

saurem Platinchlorür, welche fast für alle Zwecke unmittelbar anwendbar ist, da die Menge des gelösten Kaliumplatinchlorids nach Abkühlung der Flüssigkeit eine fast verschwindende Grösse ist.

Wird diese Lösung von Platinchlorür mit Lösungen anderer Chlormetalle versetzt, so erhält man durch Concentration und Krystallisation die Doppelsalze.

3) Ammoniumplatinchlorür. Man sollte erwarten, dass dieses Salz sich aus dem Ammoniumplatinchlorid in derselben Weise wie das entsprechende Kaliumsalz darstellen liesse, und in der That wird auch das Ammoniumplatinchlorid von Kupferchlorür und Wasser zu Ammoniumplatinchlorür reducirt; aber die Trennung des Salzes von dem gebildeten Kupferchlorid ist nicht leicht, theils weil es sowohl in Wasser als Weingeist löslicher als das Kaliumsalz ist, und deshalb nur in geringer Menge auskrystallisirt, theils weil der Process rückgängig wird, wenn die Lösungen concentrirt werden. Diese Methode giebt deshalb nur eine geringe Ausbeute.

Schnell lässt sich aber das Ammoniumplatinchlorür aus der eben besprochenen Lösung von chlorwasserstoffsaurem Platinchlorür durch Zusatz von einer äquivalenten Menge Chlorammonium darstellen.

Man verfährt in der Weise, dass man ein bestimmtes Gewicht Kaliumplatinchlorür in heissem Wasser löst, durch concentrirte Platinchloridlösung zersetzt, und der Lösung ein dem benutzten Gewicht des Kaliumplatinchlorürs entsprechendes Gewicht Salmiak zufügt. Man concentrirt die Flüssigkeit, filtrirt von der geringen Menge Kaliumplatinchlorid und lässt krystallisiren. Das Salz krystallisirt bekanntlich in grossen rothen Nadeln.

4) Platinoxydulhydrat. In den Handbüchern der Chemie wird gewöhnlich angegeben, dass das Kaliumplatinchlorür nicht von Kali- oder Natronlösung weder in der Kälte noch in der Wärme zersetzt werde, dass aber kohlensaures Natron einen schwarzen Niederschlag von Platinoxydul hervorbringt. Diese Angabe ist für Kali- und Natronhydrat unrichtig, wenn man nicht mit einem Ueberschuss derselben arbeitet.

Wenn eine verdünnte Lösung von Kaliumplatinchlorür (z. B. ein Molecül Salz und 300 Molecüle Wasser) genau mit der zur Zersetzung nöthigen Menge verdünnter Natronhydratlösung, d. h. ein Molecül Salz auf zwei Molecüle Natronhydrat vermischt wird, so tritt in der Kälte keine Reaction ein; wird aber die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, so schlägt sich alles Platin als Platinoxydulhydrat nieder, und die anfangs stark alkalische Flüssigkeit wird alsdann ganz neutral, was schon darauf deutet, dass der Niederschlag kein Alkali enthält. Das schwarze schwere Pulver setzt sich leicht aus der Flüssigkeit ab; man wäscht durch Decantiren und zuletzt auf dem Filter.

Das so dargestellte Oxydul löst sich leicht in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und in Bromwasserstoffsäure durch schwaches Erwärmen, was ebenfalls mit den gewöhnlichen Angaben nicht übereinstimmt. Selbst durch stark verdünnte Ameisensäure wird das Oxydulhydrat unter Kohlensäureentwicklung zu Metall reducirt, und zwar zu einem so feinen Pulver, dass es von Salpetersalzsäure zu Platinchlorür und erst später zu Platinchlorid gelöst wird.

5) Kaliumplatinbromür. Dieses Salz scheint bisher nicht beschrieben zu sein; es ist ein sehr leicht lösliches Salz, welches bei langsamer Krystallisation grosse Krystalle von fast schwarzer Farbe bildet, anscheinend rhombische Octaëder. Durch schnelle Krystallisation bildet es Nadeln von braunrother Farbe. Das Salz wird in folgender Weise dargestellt: ein Molecül Kaliumplatinchlorür und vier Molecüle Bromnatrium werden mit einer so geringen Menge Wasser kochend zersetzt, dass der grösste Theil des durch die Zersetzung gebildeten Chlornatriums ausgeschieden wird. Die heisse Flüssigkeit wird alsdann auf dem Saugfilter von dem Chlornatrium getrennt und stark abgekühlt, wodurch das Kaliumplatinbromür auskrystallisirt. Die Flüssigkeit wird dann weiter eingedampft, von dem ausgeschiedenen Chlornatrium getrennt, abgekühlt und krystallisirt. Man fährt in der Weise fort, indem man nach und nach das Chlornatrium durch Concentration und das Kaliumplatinbromür durch Abkühlung der Lösung abscheidet. Zuletzt sammelt man das gewonnene Quantum Platinsalz und reinigt es durch Krystallisation. Das

Salz ist wasserfrei und dem Kaliumplatinchlorür analog zusammengesetzt.

6) Natriumplatinbromid. Dieses Salz wird gewöhnlich aus Bromwasserstoffplatinbromid mittelst Bromnatrium dargestellt. Da aber die Herstellung der Platinbromidlösung ziemlich langwierig ist, so habe ich für das Natriumplatinbromid dieselbe Methode versucht, wie zur Darstellung des Kaliumplatinbromids: doch ist, da das Salz leicht chlorhaltig wird, die folgende Methode vorzuziehen. Man mischt eine concentrirte Lösung von Platinchlorid mit sechs Molecülen Bromwasserstoffsäure, zersetzt die Verbindungen durch Sieden der Flüssigkeit und verflüssigt den ausgeschiedenen Chlorwasserstoff durch Concentration. Man setzt dann etwas Wasser und zwei Molecüle Bromnatrium hinzu und dampft zur Trockne ein. Durch Lösen in Wasser und Umkrystallisiren wird das Salz rein erhalten. Es enthält bekanntlich sechs Molecüle Wasser, die bei höherer Temperatur sehr leicht verdampfen. Das entwässerte Salz zieht wieder Wasser aus der Luft an.

B. Thermochemische Untersuchung der Verbindungen des Platins.

1) Die Platinchloridwasserstoffsäure, $PtCl_6H_2$, ist eine zweibasische Säure; sie neutralisirt in wässriger Lösung genau zwei Molecüle Natronhydrat, und ein Ueberschuss von Natronhydrat ist ohne fernere Wirkung auf die Verbindung. Aus den Band I, Seite 229 beschriebenen Versuchen geht hervor, dass die Wärmetönung dieselbe wird, wenn man ein Molecül $PtCl_6H_2$ mit zwei, vier oder sechs Molecülen Natronhydrat vermischt; dieselbe beträgt nämlich:

a	$(PtCl^6H^2Aq, a\,NaOHAq)$
2	27216^c
4	27240
6	27336

In dem letzten Versuche ist die Natronmenge zur völligen Zersetzung des Platinchlorids hinreichend, aber die Wärmetönung zeigt, dass die Reaction nur in einer Neutralisation der Säure durch zwei Molecüle Natronhydrat besteht.

Die Grösse der Neutralisationswärme der Platinchloridwasserstoffsäure ist gleich derjenigen der starken Wasserstoffsäuren; denn zwei Molecüle Natronhydrat geben mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure eine Neutralisationswärme von 27400°.

Aus der Gleichheit der Neutralisationswärme der Platinchloridwasserstoffsäure in wässriger Lösung und derjenigen der Chlorwasserstoffsäure lässt sich für die Wärmetönung bei der Bildung der in Wasser löslichen Platinchloride der folgende Satz ableiten:

Wenn ein Molecül wasserfreies Platinchlorid, $PtCl_4$, sich mit zwei Aequivalenten eines in Wasser gelösten Chlormetalls (den Alkalien, alkalischen Erden oder der Magnesiareihe entsprechend) zu einem in Wasser gelösten Doppelchlorid verbindet, so ist die Wärmetönung stets dieselbe, und zwar gleich derjenigen, welche der Lösung des wasserfreien Platinchlorids in Chlorwasserstoffsäure entspricht.

Die Bildung des Doppelchlorids lässt sich nämlich in doppelter Art ausführen. Erstens wird wasserfreies Platinchlorid in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die gebildete Platinchloridwasserstoffsäure mit einer Basis neutralisirt; zweitens wird die Basis erst in Chlorwasserstoffsäure gelöst und dann das Platinchlorid in der entstandenen Lösung gelöst. In beiden Fällen bildet sich das nämliche Platindoppelchlorid aus denselben Bestandtheilen — ein Molecül wasserfreies Platinchlorid, zwei Molecüle Chlorwasserstoffsäure und zwei Aequivalente der fraglichen Basis — und die Wärmetönung muss demnach gleich gross sein. Für Natron als Basis hat man beispielsweise

$$\left.\begin{matrix}(PtCl^4, 2\,HCl\,Aq)\\ +\,(PtCl^6H^2\,Aq, 2\,NaOH\,Aq)\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}2\,(NaOH\,Aq, HCl\,Aq)\\ +\,(PtCl^4, 2\,NaCl\,Aq).\end{matrix}\right.$$

Da nun die Neutralisationswärme der Platinchloridwasserstoffsäure und der Chlorwasserstoffsäure für die gleiche Menge der Basis dieselbe ist, so wird

$$(PtCl^4, 2\,HCl\,Aq) = (PtCl^4, 2\,NaCl\,Aq)$$

was zu beweisen war; denn für alle Metalle, die wie Natrium mit Platinchlorid lösliche Doppelchloride bilden, wird die Reactionsformel der beispielsweise angeführten ganz analog.

Dieser Satz ist für die Bestimmung der Bildungswärme der löslichen Platindoppelchloride von grosser Bedeutung. Ist nämlich die Bildungswärme einer dieser Verbindungen gemessen, so ist diejenige der übrigen löslichen Doppelchloride gleichzeitig gefunden; denn es wird z. B.

$$(Pt, Cl^4, 2\,H\,Cl\,Aq) = (Pt, Cl^4, 2\,Na\,Cl\,Aq) = (Pt, Cl^4, 2\,K\,Cl\,Aq)$$
$$= (Pt, Cl^4, Cu\,Cl^2\,Aq) \text{ u. s. w.}$$

Ich wählte zur Grundlage für die Untersuchung das Platinchloridchlornatrium.

2) Lösungswärme des Kaliumplatinchlorids und des Kaliumplatinbromids. Werden wässrige Lösungen von Natriumplatinchlorid und Chlorkalium vermischt, so tritt keine Wärmetönung ein, wenn die Lösungen so verdünnt sind, dass kein Niederschlag entsteht; im entgegengesetzten Falle wird aber eine Wärmeentwicklung entstehen, deren Grösse der Menge des ausgeschiedenen Kaliumplatinchlorids proportional ist, denn die Wärmeentwicklung stammt aus der entbundenen Lösungswärme dieses Körpers.

Zur Bestimmung der Lösungswärme des Kaliumplatinchlorids muss man für eine schnelle und möglichst vollständige Fällung Sorge tragen. Dieses wird leicht erreicht, wenn ein Ueberschuss von Chlorkalium benutzt wird, und mein Verfahren war deshalb folgendes: In eine Chlorkaliumlösung von der Concentration $K\,Cl + 100\,H_2O$ wurde wasserfreies Natriumplatinchlorid hineingebracht, und die Temperaturänderung gemessen. Die Wirkung ist fast momentan, und in der Lösung, deren Concentration sich nicht durch die Zersetzung ändert, wird nur etwa ein Tausendstel des Platins zurückgehalten. In jedem Versuche wurde $\frac{1}{8}$ Mol. der Chlorkaliumlösung, d. h. 624,87 Grm. und $\frac{1}{50}$ Mol. wasserfreies Natriumplatinchlorid oder 22,85 Grm. benutzt. Die specifische Wärme der Chlorkaliumlösung (Band I. Seite 48) ist gleich 0,948 und der Wasserwerth des Calorimeters

beträgt 6 Grm., und ist somit die Formel zur Berechnung der entwickelten Wärme

$$R = 20\,(t_2 - t_1)\,.\,597{,}7.$$

Die Beobachtungen waren folgende:

$(PtCl^6Na^2, 2\,KCl\,Aq)$

No.	T	t_1	t_2	R
2351	18,8	17,233	19,080	22080^c
2352	19,4	17,400	19,240	21996

Die Wärmeentwicklung ist die Summe aus der Lösungswärme des wasserfreien Natriumplatinchlorids und der Präcipitationswärme des Kaliumplatinchlorids. Jene Grösse beträgt 8540^c und würde die Präcipitationswärme des Kaliumplatinchlorids $R - 8540^c$ oder 13500^c sein für den Fall, dass dieses Salz sich ganz aus der Lösung niederschlägt. In der That bleibt aber ein geringer Theil in der Lösung, und es zeigte sich, dass die in den beiden Versuchen entstandenen Lösungen beziehungsweise 0,198 und 0,170 Grm. Platin enthielten oder 0,0010 und 0,0009 Mol. $PtCl_6K_2$. Demnach waren in den zwei Versuchen nicht 0,05 Mol., sondern nur 0,0490 und 0,0491 Mol. $PtCl_6K_2$ niedergeschlagen. Wird nun der Werth $R - 8540^c$ durch diese Grösse dividirt, so folgt die totale Präcipitationswärme des Molecüls Kaliumplatinchlorid; dieselbe wird 13760^c, und die Lösungswärme, welche einer gleich mit entgegengesetzten Vorzeichen ist, wird also -13760^c.

Die Lösungswärme des Kaliumplatinbromids wurde direkt bestimmt, indem fein geriebenes Salz, 15—20 Grm., in 600 Grm. Wasser suspendirt und die Menge des gelösten Salzes durch Verdampfung der Flüssigkeit und Wägen des in derselben gelöst gewesenen Salzes ermittelt wurde. Die Menge derselben betrug in den beiden Versuchen 12,20 und 13,01 Grm., sie ist in der Tabelle mit n bezeichnet. Da die Wassermenge 600 Grm. betrug, so ist demnach das Kaliumplatinbromid ziemlich leicht löslich, indem bei der Temperatur des Versuches (19,8°) etwa

45 Theile Wasser einen Theil Salz lösen. Der Wasserwerth des Gefässes war sechs Grm.

$(PtBr^6K^2, Aq)$

No.	n	T	t_1	t_2	R
2353	12,20^{gr}	19,8	20,000	19,680	— 12017^c
2354	13,01	19,8	19,880	19,525	— 12500

Die Lösungswärme ist demnach — 12260^c, etwas kleiner als diejenige der entsprechenden Chlorverbindung.

3) Reduction von Natriumplatinchlorid durch Kupferchlorür zu Natriumplatinchlorür. Die Reduction einer Platinchloridlösung durch in Wasser suspendirtes Kupferchlorür (vergl. Seite 414) ist für calorimetrische Zwecke durchaus geeignet, da sie fast momentan stattfindet. Die benutzte Lösung von Natriumplatinchlorid hatte die Concentration $PtCl_6Na_2 + 900H_2O$, und für jeden Versuch wurde $\frac{1}{10}$ Mol. verwendet. Der obere Behälter des Mischungscalorimeters enthielt die Platinlösung, der untere Behälter dagegen 450 Grm. Wasser mit 4 bis 5 Grm. suspendirtem Kupferchlorür. Ein Ueberschuss von Kupferchlorür ist hier nicht schädlich, weil die Reduction in der Kälte nicht weiter als bis zur Bildung des Platinchlorürs fortschreitet. Die Berechnung der Versuche geschieht nach der Formel

$$R = 40\,[450\,(t_c - t_a) + 458\,(t_c - t_b)],$$

in welcher der Wasserwerth des Calorimeters, wie gewöhnlich, acht Grm. beträgt. Die Versuche sind folgende:

$(PtCl^6Na^2Aq, Cu^2Cl^2)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	R
2355	18,5	18,595	18,580	19,070	16672^c
2356	18,5	18,370	18,480	18,910	16604

Der Mittelwerth ist 16640^c, und die Reactionsformel wird

$$R = (Cu^2Cl^2, Cl^2, Aq) - (PtCl^4Na^2Aq, Cl^2).$$

Da die Wärmetönung der ersten Reaction 59670^c beträgt (vergl. Seite 319 u. 320), so wird

$$(PtCl^4Na^2Aq, Cl^2) = 43030^c,$$

d. h. wenn ein Molecül Natriumplatinchlorür in wässriger Lösung durch Aufnahme von einem Molecül gasförmigen Chlors in Natriumplatinchlorid übergeführt wird, so ist die Wärmetönung gleich 43030 Wärmeeinheiten. Nach dem oben (1) Entwickelten wird die Wärmetönung dieselbe, wenn ein Molecül Chlor auf Lösungen $PtCl_4H_2$, $PtCl_4K_2$ u. s. w. reagirt.

4) Reaction von Brom auf Kaliumplatinbromür. Da sowohl K_2PtCl_6 als Na_2PtCl_6 durch Kupferchlorür in wässriger Lösung zersetzt werden, so sollte man erwarten, dass ebenfalls die entsprechenden Bromverbindungen durch Kupferbromür sich reduciren lassen; aber wider Erwarten findet eine solche Reaction, selbst in der Siedehitze, nicht statt. Wie wir unten sehen werden, würde die Reactionswärme für die Bromverbindung nur 5260^c betragen, während sie für die Chlorverbindung 16640^c ausmacht, und möglicherweise liegt in diesem beträchtlichem Unterschiede die Ursache des verschiedenen Verhaltens der beiden Verbindungen. Um die fragliche Reactionswärme zu bestimmen, liess ich Brom auf Kaliumplatinbromür reagiren.

Eine Lösung von Kaliumplatinbromür wurde mit Brom versetzt. In dem Versuche No. 2357 war die Lösung so weit verdünnt, dass sich kein Niederschlag bildete; im Versuche No. 2358 war die Concentration grösser, es bildete sich ein Niederschlag von $PtBr_6K_2$, dessen Gewicht (12,10 Grm.) bestimmt wurde. Im Versuche No. 2359 war die Concentration dieselbe wie im ersten Versuche; da aber die Flüssigkeit auf jedes Molecül des Salzes vier Molecül KBr enthielt, so wurde auch hier etwas Salz (4,40 Grm.) aus der Lösung abgeschieden.

In der folgenden Tabelle ist die Menge des benutzten $PtBr_4K_2$, in Molecülen ausgedrückt, durch s bezeichnet, das Gewicht Brom in Grammen mit a, der Wasserwerth des gefüllten Calorimeters mit $b + p$, und die totale Wärmetönung des Versuches, auf ein Molecül $PtBr_4K_2$ berechnet, mit r'.

$(PtBr^4K^2Aq, Br^2)$

No.	s	a	$b+p$	t_1	t_2	r'
2357	$\frac{1}{60}$	4gr	456	17,145	18,080	25578c
2358	$\frac{1}{20}$	12	727	18,400	20,460	29952
2359	$\frac{1}{60}$	5	456	18,612	19,740	30862

No.	Gelöstes Brom.	Ausgeschied. Salz.
2357	1,33gr	0,00gr
2358	4,00	12,10
2359	2,33	4,40

Wegen des benutzten Ueberschusses an Brom blieb ein Theil desselben als freies Brom in der Flüssigkeit gelöst; da ein Molecül Brom beim Lösen in Wasser 1080c entwickelt, so ist hierfür eine Berichtigung nöthig. Ferner ist für die Menge des ausgeschiedenen Salzes eine Berichtigung nöthig, die aus der Lösungswärme des $PtBr_6K_2$ (— 12260c) folgt. Die Berichtigungen, auf ein Molecül berechnet, nehmen, wenn als das Moleculargewicht des $PtBr_6K_2$ 756 angenommen wird, die folgende Werthe an.

No.	Für gelöstes Brom.	Für ausgeschiedenes Salz.
2357	$\frac{1{,}33 \cdot 60 \cdot 1080}{160} = 540$	—
2358	$\frac{4{,}00 \cdot 20 \cdot 1080}{160} = 540$	$\frac{12{,}10 \cdot 20 \cdot 12260}{756} = 3925^c$
2359	$\frac{2{,}33 \cdot 60 \cdot 1080}{160} = 950$	$\frac{4{,}40 \cdot 60 \cdot 12260}{756} = 4281$

Zieht man diese Werthe von r' ab, so wird das Resultat der drei Versuche:

No. 2357. $r = 25038^c$
„ 2358. $r = 25487$
„ 2359. $r = 25531$,

und der Mittelwerth

$(PtBr^4K^2Aq, Br^2) = 25350^c$;

d. h. wenn eine wässrige Lösung von Kaliumplatinbromür durch ein Molecül Brom in Kaliumplatinbromidlösung übergeführt wird, so beträgt die Wärmetönung 25350°. Für die Reaction von einem Molecül Chlor auf die entsprechende Chlorverbindung fanden wir oben 43030°.

5) Reduction der Platinverbindungen durch Kobalt. Obgleich Platin durch die Mehrzahl der Metalle aus seinen Verbindungen reducirt und metallisch niedergeschlagen wird, so sind doch die meisten dieser Processe für calorimetrische Zwecke nicht geeignet, theils weil sie entweder zu langsam fortschreiten oder eine höhere Temperatur beanspruchen, theils weil gleichzeitig Wasserstoffentwicklung stattfindet. Meine Untersuchungen über das Kobalt liessen vermuthen, dass dieses Metall sich für die Reduction der Platinsalze eignen würde; denn erstens ist die Wärmetönung bei der Zersetzung der Chlorwasserstoffsäure durch Kobalt nur gering, so dass die Zersetzung einer stark verdünnten Chlorwasserstoffsäure durch Kobalt kaum zu beobachten ist, und zweitens kann man das Kobalt durch Reduction seines Oxyds mittelst Wasserstoff leicht in einem für den calorimetrischen Versuch sehr geeigneten pulverförmigen Zustande darstellen.

Man darf aber nicht das pulverförmige metallische Kobalt unmittelbar auf die Lösung des Platinsalzes einwirken lassen, sondern muss es vorher mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure (etwa ein Molecül H Cl für 2000 Molecüle H_2O) behandeln. Die Mehrzahl der Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass das Calorimeter mit Wasser beschickt wurde, dem einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure zugesetzt waren.

Gleich nach dem Zufügen des Kobaltpulvers beobachtete man eine geringe Temperaturerhöhung, welche aber nach Verlauf von einigen Minuten fast beendet war, so dass nur eine constante Erhöhung von 0,001 bis 0,002 Graden in der Minute stattfand. Alsdann wurde das Platinsalz zugesetzt; es löste sich in Wasser und wurde schnell durch das Kobaltpulver reducirt. Man notirte die Temperaturerhöhung von Minute zu Minute und berechnete wie gewöhnlich die wahre Temperaturerhöhung. In einigen Versuchen, bei welchen ich eine schon dargestellte Lösung des Platinsalzes zu benutzen wünschte, wurde das Calorimeter gleich anfangs mit dieser beschickt, und alsdann mit schwacher Chlor-

wasserstoffsäure befeuchtetes Kobaltpulver zugesetzt. Behufs einer schnellen Reduction wurde stets etwa das Dreifache des für die Reduction nöthigen Gewichts von Kobalt benutzt. Das Platin wird durch diesen Process als graues grobes Pulver mit schwach metallischem Glanz niedergeschlagen, nicht als Platinschwarz.

In der folgenden Tabelle bezeichnet s die Quantität des benutzten Salzes, in Molecülen ausgedrückt. Der Wasserwerth des gefüllten Calorimeters ist in allen Versuchen 456 Grm.

No.	Salz.	s	T	t_1	t_2	r'	R
2360	$PtCl_6Na_2.6H_2O$	$\frac{1}{60}$	18,1	16,540	20,000	94670^c	105300^c
2361		$\frac{1}{60}$	18,1	16,375	19,815	94120	104750
2362	$PtCl_4K_2$	$\frac{1}{30}$	17,0	15,975	18,955	40766	52986
2363	$PtBr_6K_2$	$\frac{1}{60}$	19,6	18,220	21,032	76938	89198
2364	$PtBr_6Na_2$ Aq	$\frac{1}{60}$	17,8	15,405	18,630	88236	88236
2365	$PtBr_4K_2$ Aq	$\frac{1}{30}$	18,0	15,600	18,618	41286	41286
2366		$\frac{1}{60}$	18,1	17,767	19,256	40740	40740

Die in der Rubrik r' enthaltenen Werthe sind die direkten Resultate der Versuche. Da nun die Versuche No. 2360—63 mit krystallisirten Salzen, dagegen die Versuche No. 2364—66 mit Salzlösungen ausgeführt sind, so wird es nothwendig, um sie mit einander vergleichen zu können, von den Werthen r' der ersten Versuche die Lösungswärme der fraglichen Salze abzuziehen. Nun ist die Lösungswärme des wasserhaltigen Natriumplatinchlorids — 10630^c, des Kaliumplatinchlorürs — 12220^c und des Kaliumplatinbromids — 12260^c; nach Abzug dieser Werthe von r' erhält man die Werthe der Rubrik R, welche demnach alle für Lösungen der Salze gelten.

Die Wärmetönung bei der Bildung von $CoCl_2$ in wässriger Lösung beträgt 94820^c, und aus derselben folgt für die Bildung von $CoBr_2$ in wässriger Lösung 72940^c. Wenn diese Werthe in die folgenden Gleichungen

No. 2360—61	$R = 2(Co, Cl^2, Aq) - (Pt, Cl^4, 2KClAq) = 105020^c$
„ 2362	$R = (Co, Cl^2, Aq) - (Pt, Cl^2, 2KClAq) = 52990$
„ 2363—64	$R = 2(Co, Br^2, Aq) - (Pt, Br^4, 2KBrAq) = 88720$
„ 2365—66	$R = (Co, Br^2, Aq) - (Pt, Br^2, 2KBrAq) = 41010$

eingesetzt werden, so folgt für die Bildungswärme der Chlor- und Bromverbindungen des Platins in wässriger Lösung:

		Direkte Bestimmung.
$(Pt, Cl^4, 2KClAq) = 84620^c$ $(Pt, Cl^2, 2KClAq) = 41830$	Differenz 42790^c.	No. 2355 ff. 43030^c.
$(Pt, Br^4, 2KBrAq) = 57160$ $(Pt, Br^2, 2KBrAq) = 31930$	Differenz 25230^c.	No. 2357 ff. 25350^c.

Schon oben hatten wir die Differenz der Bildungswärme der beiden Chlorverbindungen durch Reduction des Natriumplatinchlorids mittelst Kupferchlorür gemessen und den Werth 43030^c gefunden. Die jetzt gefundene totale Bildungswärme der beiden Chlorverbindungen gab die Differenz 42790^c, welche Uebereinstimmung eine Garantie für die Richtigkeit der gefundenen Werthe ist. Dasselbe ist der Fall mit den Bromverbindungen, bei denen die Uebereinstimmung eine noch grössere ist.

Die Bildungswärme der krystallisirten Verbindungen lässt sich nunmehr leicht berechnen. Ein Beispiel wird hinreichend sein. Die Bildung einer Lösung von Kaliumplatinchlorid aus Platin, Chlor und Chlorkalium kann in zweierlei Art durchgeführt werden, entweder, indem die drei Körper sich direkt verbinden und die entstandene Verbindung dann in Wasser gelöst wird, oder indem man erst das Chlorkalium in Wasser löst und dann Platin und Chlor darin auflöst; die Wärmetönung ist in beiden Fällen gleich gross. In Formeln wird dies in folgender Weise ausgedrückt:

$$(Pt, Cl^4, 2KCl) + (PtCl^6K^2, Aq) = 2(KCl, Aq) + (Pt, Cl^4, 2KClAq).$$

Das erste Glied ist diejenige Reaction, deren Wärmetönung gesucht wird; das letzte Glied ist die Wärmetönung, deren Grösse wir oben gemessen haben, und die beiden übrigen Glieder enthalten die bekannte Lösungswärme der beiden Salze. Da nun die Lösungswärme des Chlorkaliums für zwei Molecüle -8880^c beträgt, und die des Kaliumplatinchlorids -13760^c, so wird die Bildungswärme des krystallisirten Kaliumplatinchlorids

$$(Pt, Cl^4, 2KCl) = 89500^c.$$

In derselben Weise wird nun die Bildungswärme für die übrigen Verbindungen gefunden.

6) Affinität des Platins zum Sauerstoff. Die Platinsalze werden durch verdünntes Natronhydrat in der Kälte nicht zersetzt, und lässt sich daher die Affinität des Platins zum Sauerstoff in dieser Weise nicht messen. Es bleibt dann nur der Ausweg, die Oxyde darzustellen und sie zu Metall zu reduciren. Die Schwierigkeit, ein reines Platinoxydhydrat darzustellen, ist aber auch hier ein Hinderniss. Nach meinen Angaben (Seite 416) lässt sich indessen in einfacher Weise reines Platinoxydulhydrat darstellen, und da dieses in der Kälte leicht von verdünnter Ameisensäure reducirt wird, so kann man auf diesem Wege zu einer Bestimmung der Bildungswärme desselben gelangen.

Zu dem Ende wurde eine wässrige Lösung, welche 20,9 Grm. oder 0,05 Mol. K_2PtCl_4 enthielt, mit genau 0,1 Mol. Natronhydratlösung gemischt; durch Erwärmung der Lösung wurde das Platin als Platinoxydulhydrat niedergeschlagen. Die ganz neutrale Lösung wurde vom Niederschlage abgegossen, letzterer mit so viel Wasser in das Calorimeter übergeführt, dass auf 0,05 Mol. des Platinoxydulhydrats 600 Grm. Wasser zugegen waren. Nach der Beobachtung der Temperatur des Wassers wurden 25 Grm. concentrirte Ameisensäure von der Temperatur des Wassers zugeführt. Sogleich begann die Reduction des Platinoxyduls unter Entwicklung von Kohlensäure; ein bis zwei Minuten später war die Reduction beendet; die Temperatur wurde dann in gewöhnlicher Weise gemessen, und nach Abschluss des Versuches wurde die im Wasser gelöste Kohlensäuremenge bestimmt. Die direkten Beobachtungen sind:

$(PtO.H^2O : CH^2O^2Aq)$

No.	T	t_b	t_c	R
2367	18,6°	18,100°	21,965°	48484^c
2368	18,5	18,000	21,900	48672

Der Wasserwerth der Ameisensäure und des Calorimeters ist resp. 16 und 8 Grm., folglich der totale Wasserwerth 624 Grm. Die Wärmeentwicklung auf ein Mol. $PtO.H^2O$ wird also

$$R = 20\,(t_c - t_b)\,624.$$

Von der entstandenen Flüssigkeit wurden 400 Grm. auf Kohlensäure untersucht und gaben 314 Cubikcentimeter; folglich hat das Wasser für jedes Atom Platin 30.314 oder 9420 Cc. Kohlensäure zurückgehalten, und dadurch ist das Resultat, *R*, um die Lösungswärme dieser Kohlensäuremenge, d. h. um 2480^c zu hoch. Ferner beträgt die benutzte Ameisensäuremenge 11 Mol. auf ein Mol. $PtO.H_2O$; nur eins derselben wird zersetzt, die 10 Mol. geben durch Auflösen im Wasser 1300^c (vergl. Seite 81); die dem chemischen Processe entsprechende Wärmetönung ist also

$$(CH^2O^2, O) - (Pt, O, H^2O) = 48580^c - 2480^c - 1300^c$$
$$\text{oder } 44800^c.$$

Da nun die Oxydationswärme der flüssigen Ameisensäure 62660^c (nicht 69000^c, wie Berthelot annimmt) beträgt, so wird die Bildungswärme des Platinoxydulhydrats

$$(Pt, O, H^2O) = 17860^c;$$

dieselbe ist also positiv und liegt bezüglich der Grösse zwischen derjenigen des Silberoxyds und des Quecksilberoxyds.

Aus der Bildungswärme der Platinsalze lässt sich die Wärmetönung anderer Reactionen berechnen, welche einen Begriff von der Affinität des Platins zum Sauerstoff geben können; z. B. aus den Formeln

$$2(H, Cl, Aq) + (Pt, O, 4HClAq) = (Pt, Cl^2, 2HClAq) + (H^2, O),$$
$$4(H, Cl, Aq) + (Pt, O^2, 6HClAq) = (Pt, Cl^4, 2HClAq) + 2(H^2, O)$$

folgen die Werthe:

$$(Pt, O, 4HClAq) = 31550^c$$
$$(Pt, O^2, 6HClAq) = 64060.$$

Diese Werthe sind die Summe der Wärmetönung bei der Bildung des Platinoxyds und derjenigen, welche die Lösung des gebildeten Oxyds in Chlorwasserstoffsäure begleitet.

Aus den für die Bromverbindungen des Platins gefundenen Werthen lassen sich ebenso die folgenden ableiten:

$$(Pt, O, 4HBrAq) = 43440^c$$
$$(Pt, O^2, 6HBrAq) = 80360.$$

Eine Vergleichung dieser Werthe mit den obigen zeigt, dass die Bromwasserstoffsäure eine grössere Wärme-

tönung als die Chlorwasserstoffsäure bei der Reaction auf die Platinoxyde hervorbringt, und zwar mit dem Platinoxydul 11890^c und mit dem Oxyd 16300^c mehr als die Chlorwasserstoffsäure. Schon vorher haben wir dieselbe Erscheinung für Kadmium, Quecksilber und Gold beobachtet und werden sie beim Palladium wiederfinden.

In dieser im Vergleich zur Chlorwasserstoffsäure grösseren Wärmetönung der Bromwasserstoffsäure haben wir die Ursache zu suchen, weshalb Bromwasserstoff (und Jodwasserstoff) die Chlorverbindungen des Platins zersetzt; und dass diese Methode der Darstellung der Bromverbindungen die geeignetste ist, habe ich oben besprochen. Man wird sich erinnern, dass die Wärmetönung gleich gross ist für (Pt, Cl^4, 2 H Cl Aq) und für (Pt, Cl^4, 2 K Cl Aq), für (Pt, Br^4, 2 H Br Aq) und für (Pt, Br^4, 2 K Br Aq u. s. w., weshalb auch die Wärmetönung bei der Zersetzung z. B. des Natriumplatinchlorids durch Bromnatrium in verdünnten Lösungen den obigen Werth 16300^c erreicht.

7) Thermochemische Daten des Platins.

Bildungswärme und Lösungswärme.

Reaction	Wärmetönung	Product	Lösungswärme des Products
(Pt, Cl^4, 2 K Cl)	89500^c	$K_2 Pt Cl_6$	— 13760
(Pt, Br^4, 2 K Br)	59260	$K_2 Pt Br_6$	— 12260
(Pt, Cl^4, 2 Na Cl)	73720	$Na_2 Pt Cl_6$	+ 8540
(Pt, Br^4, 2 Na Br)	46790	$Na_2 Pt Br_6$	+ 9990
(Pt, Cl^4, 2 Na Cl, 6 H^2O)	92890	$Na_2 Pt Cl_6 . 6 H_2 O$	— 10630
($Na^2 Pt Cl^6$, 6 H^2O)	19170		
(Pt, Br^4, 2 NaBr, 6 H^2O)	65330	$Na_2 Pt Br_6 . 6 H_2 O$	— 8550
($Na^2 Pt Br^6$, 6 H^2O)	18540		
(Pt, Cl^2, 2 K Cl)	45170	$K_2 Pt Cl_4$	— 12220
(Pt, Cl^2, 2 Am Cl)	43550	$Am_2 Pt Cl_4$	— 8480
(Pt, Br^2, 2 K Br)	32310	$K_2 Pt Br_4$	— 10630
(Pt, O, H^2O)	17860	$Pt O_2 H_2$	

Reactionen auf nassem Wege.

Reaction.	Wärmetönung	Erklärungen.
$(Pt, Cl^4, 2\,R\,Cl\,Aq)$	84620^c	Für 2 *R* kann in diesen Reactionen H^2, K^2, Na^2, Am^2 oder ein Atom der Metalle der alkalischen Erden oder der Magnesiummetalle eingehen, ohne Aenderung der Wärmetönung.
$(Pt, Br^4, 2\,R\,Br\,Aq)$	57160	
$(Pt, Cl^2, 2\,R\,Cl\,Aq)$	41830	
$(Pt, Br^2, 2\,R\,Br\,Aq)$	31840	
$(Pt, O^2, 6\,H\,Cl\,Aq)$	64060	Auch in diesen Reactionen kann ohne Aenderung der Wärmetönung ein Molecül des Wasserstoffs durch zwei Aequivalente der genannten Metalle vertreten sein.
$(Pt, O^2, 6\,H\,Br\,Aq)$	80360	
$(Pt, O, 4\,H\,Cl\,Aq)$	31550	
$(Pt, O, 4\,H\,Br\,Aq)$	43440	

Sämmtliche Werthe sind für Pt = 198 und wie gewöhnlich für eine mittlere Temperatur von etwa 18° giltig.

XXII.

Palladium.

Palladium bildet bekanntlich zwei den Platinverbindungen entsprechende Reihen von Verbindungen; aber während beim Platin die niedere Verbindungsstufe die grösste Stabilität zeigt, ist beim Palladium das Umgekehrte der Fall. Auch unterscheidet sich Palladium vom Platin dadurch, dass die Oxyde schon aus verdünnter Lösung der Chlormetalle und zwar bei gewöhnlicher Temperatur durch Natronlösung ausgeschieden werden, während beim Platin das Oxydul nur in der Siedhitze, dagegen das Oxyd

weder aus kalter, noch warmer Lösung durch verdünnte Natronlauge niedergeschlagen wird.

Die Bildungswärme des Kaliumpalladiumchlorürs wurde nach zwei Methoden gemessen, indem eine wässrige Lösung des Salzes einerseits durch Kobalt, andererseits durch Kupferchlorür reducirt wurde.

In der folgenden Tabelle bezeichnen b das Gewicht des Wassers, s die Quantität des gelösten Salzes, in Molecülen ausgedrückt, und R die Wärmetönung, auf ein Molecül des Salzes berechnet, oder

$$R = \frac{b + 6}{s}(t_2 - t_1)$$

$(Pd\,Cl^4\,K^2\,Aq\,,\,Co)$

No.	$b + 6$	s	T	t_1	t_2	R
2369	406,7	0,06	17,4	17,010	23,860	47117^c
2370	441,2	0,03	17,0	16,370	19,535	47180
2371	441,2	0,03	17,8	15,100	18,300	47700

Der Mittelwerth ist 47330^c, und die Reactionsformel

$$(Co\,,\,Cl^2\,,\,Aq) - (Pd\,,\,Cl^2\,,\,2\,K\,Cl\,Aq) = R.$$

Das erste Glied desselben beträgt 94820^c und wird

$$(Pd\,,\,Cl^2\,,\,2\,K\,Cl\,Aq) = 47490^c.$$

In der zweiten Versuchsreihe wurde dasselbe Salz durch Kupferchlorür reducirt. Der Versuch wurde nach der Mischungsmethode ausgeführt; der untere Behälter enthielt 450 Grm. Wasser mit etwa 10 Grm. suspendirten Kupferchlorürs, der obere Behälter dagegen 0,03 Mol. Kaliumpalladiumchlorür, gelöst in 432 Grm. Wasser. In der zur Berechnung der Versuche dienenden Formel

$$R = [\,a\,(t_c - t_a) + (b + 8)\,(t_c - t_b)\,]\,\frac{1}{0{,}03}$$

ist demnach a gleich 432 und b gleich 450 Grm. Die Reaction verläuft sehr glatt.

$(Pd\,Cl^4\,K^2\,Aq\,,\,Cu^2\,Cl^2)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	R
2372	19,5	19,100	15,460	17,620	11667°
2373	19,5	19,125	19,060	19,460	10967

Der Mittelwerth ist 11320° und die Reactionsformel

$$(Cu^2\,Cl^2\,,\,Cl^2\,Aq) - (Pd\,,\,Cl^2\,,\,2\,K\,Cl\,Aq) = R;$$

da das erste Glied derselben gleich 59670° ist, so wird

$$(Pd\,,\,Cl^2\,,\,2\,K\,Cl\,Aq) = 48350°.$$

Der Mittelwerth der nach beiden Methoden gewonnenen Zahlen ist

$$(Pd\,,\,Cl^2\,,\,2\,K\,Cl\,Aq) = 47920°.$$

Die Bildungswärme des wasserfreien Kaliumpalladiumchlorürs folgt aus der Formel

$$(Pd\,,\,Cl^2\,,\,2\,K\,Cl) + (Pd\,Cl^4\,H^2\,,\,Aq) = 2\,(K\,Cl\,,\,Aq) + (Pd\,,\,Cl^2\,,\,2\,K\,Cl\,Aq),$$

wenn für die Lösungswärme des Kaliumpalladiumchlorürs und des Chlorkaliums resp. $-13630°$ und $-2.4440°$ gesetzt wird, und so wird dann

$$(Pd\,,\,Cl^2\,,\,2\,K\,Cl) = 52670°,$$

d. h. wenn krystallisirtes Kaliumpalladiumchlorür aus Palladium, Chlor und krystallisirtem Chlorkalium gebildet wird, so beträgt die Wärmetönung 52670° für jedes Molecül.

2) Palladiumjodür wurde durch Fällung von Kaliumpalladiumchlorür mittelst Jodkalium gebildet, und die Wärmetönung gemessen. Der Versuch wurde nach der Mischungsmethode durchgeführt; das Palladiumsalz befand sich im oberen Behälter; sein Gewicht in Molecülen war s, das Gewicht des Wassers a; die Jodkaliumlösung war im unteren Behälter, ihre Wassermenge betrug b, und sie enthielt $2\,s$ Mol. Jodkalium. Die Berechnung geschieht alsdann nach der Formel

$$R = \frac{1}{s}\,[\,a\,(t_c - t_a) + (b + 8)\,(t_c - t_b)].$$

$(PdCl^4K^2Aq, 2KJAq)$

No.	a	b	s	t_a	t_b	t_c	R
2374	450	450	0,04	20,040	19,930	20,970	22368^c
2375	288	500	0,02	19,190	18,680	19,440	22900

Das Resultat der beiden Versuche, von welchen der erste mit doppelt so viel Salz als der letztere ausgeführt ist, wird 22560^c Die Reaction ist durch folgende Formel ausgedrückt:

$$R=(Pd,J^2,H^2O)+2(K,Cl,Aq)-(Pd,Cl^2,2KClAq)-2(K,J,Aq).$$

Da nun die Differenz der Bildungswärme von Chlorkalium und Jodkalium in wässriger Lösung für zwei Molecüle 52300^c beträgt, so wird die Bildungswärme des Palladiumjodürhydrats

$$(Pd,J^2,H^2O) = 18180^c.$$

3) Kaliumpalladiumchlorid. Dieses Salz erleidet beim Auflösen in Wasser eine partielle Zersetzung, und deshalb habe ich alle Messungen direkt mit dem krystallisirten Salze angestellt. Die Bildungswärme desselben wurde nach zwei Methoden bestimmt, erstens durch Reduction des Salzes durch Kupferchlorür, wodurch dasselbe zu Metall reducirt wird, und zweitens durch Reduction mittelst Jodkalium, wobei Palladiumjodür entsteht.

In der ersten Versuchsreihe wurden für jeden Versuch 800 Grm. Wasser, $\frac{1}{50}$ Mol. $PdCl_6K_2$ oder 7,99 Grm. und 15 bis 20 Grm. Kupferchlorür angewendet. Das Resultat war folgendes:

$(PdCl^6K^2, 2Cu^2Cl^2, Aq)$

No.	T	t_1	t_2	R
2376	19,1	18,010	18,790	31510^c
2377	19,1	17,895	18,680	31715

Der Mittelwerth der beiden Versuche ist 31610^c. Die Reaction ist durch die folgende Formel auszudrücken:

$$R = -(Pd, Cl^4, 2KCl) + 2(KCl, Aq) + 2(Cu^2Cl^2, Cl^2, Aq).$$

aus welcher, unter Benutzung der bekannten Werthe für die beiden letzten Glieder (siehe oben), der gesuchte Werth

$$(Pd, Cl^4, 2\,KCl) = 78850^c,$$

d. h. die Bildungswärme des krystallisirten Kaliumpalladiumchlorids, gefunden wird.

In der zweiten Versuchsreihe wurde in jedem Versuche $\frac{1}{30}$ Mol. $PdCl_6K_2$ durch eine Lösung von $\frac{1}{30}$ Mol. Jodkalium in 600 Grm. Wasser zersetzt. Das Resultat war folgendes:

$(PdCl^6K^2, 4\,KJ\,Aq)$

No.	T	t_1	t_2	R
2378	17,8	17,140	18,280	34540^c
2379	18,6	18,515	19,660	34695

Der Mittelwerth der beiden Versuche ist 34620^c. Die Reaction, durch welche ein Molecül Jod frei wird, ist die folgende:

$$R = \begin{cases} -(Pd, Cl^4, 2\,KCl) + 2\,(KCl, Aq) + 4\,(K, Cl, Aq) \\ -4\,(K, J, Aq) \quad + (Pd, J^2, H^2O). \end{cases}$$

Da wir oben für die Bildungswärme des Palladiumjodürs 18180^c fanden, und die Werthe der übrigen Reactionen bekannt sind, so erhalten wir

$$(Pd, Cl^4, 2\,KCl) = 79280^c,$$

welcher Werth nur um etwa $\frac{1}{2}$ Procent von dem nach der ersten Methode bestimmten abweicht. Der Mittelwerth beider Bestimmungen wird:

$$(Pd, Cl^4, 2\,KCl) = 79060^c.$$

4) Palladiumoxydul- und Palladiumoxydhydrat. Sowohl Kaliumpalladiumchlorür als Kaliumpalladiumchlorid werden bei gewöhnlicher Temperatur von verdünnter Natronlösung zersetzt, wobei das entsprechende Oxyd als Hydrat niedergeschlagen wird. Die Wärmetönung dieser Processe wurde durch die folgenden Versuche bestimmt.

Das Oxydulhydrat wurde durch Vermischen einer Lösung von Natriumpalladiumchlorür mit einer äquivalenten Natronlösung

niedergeschlagen. Die Versuche wurden also nach der Mischungsmethode ausgeführt; in der oben unter Palladiumjodür angegebenen Formel zur Berechnung derartiger Versuche ist a gleich 392 und b gleich 432,2 Grm. zu setzen, ferner $s = 0{,}0598$, indem in jedem Versuche 0,0598 Mol. des Palladiumsalzes benutzt wurden. Das Resultat war:

$(Pd\,Cl^4\,Na^2\,Aq\,,\,2\,Na\,O\,H\,Aq)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	R
2380	16,2	16,390	16,312	17,260	12400^c
2381	16,2	14,050	16,390	16,200	12692

Der Mittelwerth ist 12550^c. Die Reaction entspricht der folgenden Formel:

$$R = \begin{cases} -(Pd\,,\,Cl^2\,,\,2\,Na\,Cl\,Aq) - (Na^2\,,\,O\,,\,Aq) \\ +\,2\,(Na\,,\,Cl\,,\,Aq) + (Pt\,,\,O\,,\,H^2O). \end{cases}$$

Wird in derselben

$$2\,(Na\,,\,Cl\,,\,Aq) - (Na^2\,,\,O\,,\,Aq) = 37760^c,$$

gesetzt, so folgt die Bildungswärme des Palladiumoxydulhydrats

$$(Pd\,,\,O\,,\,H^2O) = 22710^c.$$

Wird ferner der oben gefundene Werth 12550^c von der Neutralisationswärme zweier Molecüle Natronhydrat, d. h. von 27490^c, subtrahirt, so folgt die Wärmetönung für die Lösung des Palladiumoxydulhydrats in Chlorwasserstoffsäure:

$$(Pd\,O^2\,H^2\,,\,4\,H\,Cl\,Aq) = 14940^c.$$

Die Versuche zur Bestimmung der Bildungswärme des Palladiumoxydhydrats wurden in der Art durchgeführt, dass fein geriebenes Kaliumpalladiumchlorid durch verdünnte Natronlösung zersetzt wurde. In jedem Versuche wurden 7,94 Grm. oder $\frac{1}{50}$ Mol. $Pd\,Cl_2\,K_2$ durch $\frac{4}{50}$ Mol. Natronlauge, die 576 Grm.

Wasser enthielt, zersetzt. Die Zersetzung verläuft schnell, und das Resultat wird nach der Formel,

$$R = 50\,(576 + 6)\,(t_2 - t_1),$$

berechnet, da der Wasserwerth des Gefässes wie gewöhnlich 6 Grm. betrug.

$(Pd\,Cl^6\,K^2, 4\,Na\,O\,H\,Aq)$

No.	T	t_1	t_2	R
2382	18,6	18,702	19,320	17980c
2383	18,6	18,200	18,820	18040

Der Mittelwerth ist 18010c, und aus der Reactionsformel,

$$R = \begin{cases} -(Pd, Cl^4, 2\,K\,Cl) + 2\,(K\,Cl, Aq) - 2\,(Na^2, O, Aq) \\ \quad + 4\,(Na, Cl, Aq) + (Pd, O^2, 2\,H^2O), \end{cases}$$

findet man dann mit Benutzung der bekannten Werthe

$$(Pd, O^2, 2\,H^2O) = 30430^c$$

für die Bildungswärme des Palladiumoxydhydrats.

Wird der in den letzten Versuchen gefundene Werth 18010c von der vierfachen Neutralisationswärme des Natronhydrats und der Chlorwasserstoffsäure, d. h. von 4.13740c, abgezogen, so folgt

$$(Pd\,O^4\,H^4, 6\,H\,Cl\,Aq) - (Pd\,Cl^6\,K^2, Aq) = 36970^c,$$

d. h. die Differenz zwischen der Neutralisationswärme und der Lösungswärme. Genau lässt sich die Wärmetönung bei der Lösung von Palladiumoxydhydrat in Chlorwasserstoffsäure ohne Zersetzung nicht messen, weil stets eine kleine Zersetzung stattfindet. Bei einem Versuche fand ich 21970c als Resultat der Reaction; wäre diese Zahl richtig, dann würde die Lösungswärme des Kaliumpalladiumchlorids —15000c sein; annähernd wird dieses wenigstens der Fall sein.

5) Palladiumchlorür ist bekanntlich in Wasser unlöslich, löst sich aber in verdünnter Chlorwasserstoffsäure mit schwacher Wärmeentwicklung; ich habe dieselbe nicht genau gemessen, sie

beträgt etwa 4000c. Die entstandene Lösung von der Zusammensetzung $PdCl_2 + 2HCl$ hat den Charakter einer zweibasischen Wasserstoffsäure, eben so wie die entsprechende $PtCl_4H_2$, $PtCl_6H_2$, $SnCl_6H_2$ u. s. w. Wie für diese habe ich auch für die Palladiumchlorürchlorwasserstoffsäure die Neutralisationswärme gemessen, und zwar, wie gewöhnlich, nach der Mischungsmethode. Der obere Behälter enthielt 0,2192 Mol. Natronhydrat, gelöst in 392 Grm. Wasser, der untere 0,1096 Mol. $PdCl_4H_2$, gelöst in 473 Grm. Wasser.

$(PdCl^4H^2Aq, 2NaOHAq)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	R
2384	16,2	16,330	15,605	19,355	27250c

Die Neutralisationswärme der Palladiumchlorür-Chlorwasserstoffsäure, H_2PdCl_4, ist demnach für zwei Molecüle Natronhydrat 27250c, während sie für die Chlorwasserstoffsäure 27490c beträgt, d. h. sie ist für die beiden Säuren fast gleich gross. Ganz dieselbe Erscheinung habe ich schon früher für die oben besprochenen Säuren nachgewiesen und dargelegt, dass diese Gleichheit auch diejenige der folgenden Processe:

$$(PdCl^2, 2HClAq) = (PdCl^2, 2NaClAq) = (PdCl^2, 2AmClAq)$$

u. s. w.

bedingt; folglich wird, wie $(Pd, Cl^2, 2KClAq)$, auch

$$(Pd, Cl^2, 2HClAq) = 47920c.$$

6) Thermochemische Daten des Palladiums.

Reaction.	Wärmetönung	Product
$(Pd, Cl^4, 2KCl)$	79060c	Bildungswärme der Doppelchloride, des Jodürs und der Hydrate der Oxyde des Palladiums.
$(Pd, Cl^2, 2KCl)$	52670	
(Pd, J^2, H^2O)	18180	
$(Pd, O^2, 2H^2O)$	30430	
(Pd, O, H^2O)	22710	

Reaction.	Wärmetönung	Product
$(PdCl^6K^2, Aq)$	−15000?	Lösungswärme der Doppelchloride.
$(PdCl^4K^2, Aq)$	−13630	
$(Pd, Cl^4, 2HCl\,Aq)$	72940?	Bildungswärme der Chlorpalladiumwasserstoffsäuren in wässriger Lösung.
$(Pd, Cl^2, 2HCl\,Aq)$	47920	
$(Pd, O^2, 6HCl\,Aq)$	52380?	
$(Pd, O, 4HCl\,Aq)$	37640	
$(PdO^4H^4, 6HCl\,Aq)$	21970?	Wärmetönung beim Lösen der Hydrate in Chlorwasserstoffsäure.
$(PdO^2H^2, 4HCl\,Aq)$	14930	

Für das Palladiumchloridkalium konnte die Lösungswärme nicht mit grosser Genauigkeit bestimmt werden; deshalb habe ich den von diesem Werthe abgeleiteten Zahlen ein Fragezeichen zugefügt. Die Zahlen gelten für Pd = 106.

XXIII.

Kohlensaure Salze.

1) Experimentelle Untersuchung. Im ersten Bande Seite 257 ff. sind meine Versuche über die Lösungswärme der Kohlensäure, sowie über die Wärmetönung bei der Neutralisation derselben durch Natron beschrieben. Die vorliegende Abhandlung enthält nun eine Gruppe von Versuchen, in welchen die Neutralisationswärme der Kohlensäure für andere Basen bestimmt wird. Danach kann dann die Bildungswärme der kohlensauren Salze berechnet werden.

Die Neutralisationswärme des kohlensauren Natrons ist bekannt, und so genügt eine Messung der Wärmetönung bei der Zersetzung eines in Wasser gelösten Salzes der fraglichen Basis durch eine Lösung von kohlensaurem Natron, um die Neutralisationswärme des resultirenden kohlensauren Salzes berechnen zu können.

Die Untersuchung umfasst die kohlensauren Salze von Baryt, Strontian, Kalk, Manganoxydul, Kadmiumoxyd, Bleioxyd und Silberoxydul, welche alle als wasserfreie Salze bei der genannten Reaction ausgeschieden werden. Sowohl die Lösung der Salze, als diejenige des kohlensauren Natrons enthielten für jedes Aequivalent Salz 400 Mol. Wasser, z. B. $BaCl_2 + 400\,H_2O$. $Ag_2N_2O_6 + 400\,H_2O$, $Na_2CO_3 + 400\,H_2O$. Bei der Mischung von äquivalenten Gewichten der beiden Flüssigkeiten zeigen sich folgende Erscheinungen.

Die Zersetzung wird beim Fällen des kohlensauren Baryts fast augenblicklich vollständig, und die Wärmetönung tritt gleich mit ihrem wahren Werthe hervor, ohne sich nachher zu ändern. Der Niederschlag ist amorph und setzt sich nur äusserst langsam ab; nach dem Abfiltriren, Auswaschen und Trocknen des Niederschlages in kalter Stubenluft zeigt sich das Salz als wasserfrei; es verliert beim Erwärmen nur etwa ein Procent an hygroskopischem Wasser.

Die Fällung des kohlensauren Strontians verläuft in anderer Weise. Der Niederschlag ist anfangs amorph; nach dem Verlaufe von 2—3 Minuten tritt aber eine zweite Wärmetönung hervor, und zwar eine Wärmeentwicklung, indem das Salz krystallinisch wird; dieses setzt sich dann sehr schnell aus der Flüssigkeit ab und zeigt sich nach Trennung von der Flüssigkeit, Auswaschen und Trocknen in kalter Stubenluft als wasserfrei; es enthält nämlich nur etwa ein Procent Wasser.

Aehnlich verläuft die Fällung des kohlensauren Kalks, nur dass die Umwandlung des ursprünglichen amorphen Niederschlages in krystallisirtes, rhomboëdrisches, wasserfreies Salz von einer Wärmeabsorption begleitet ist.

Die Salze des Kadmiums, Mangans, Bleies und Silbers werden amorph gefällt; die Fällung verläuft etwas langsam, und nach der ersten Reaction tritt eine kleine Wärmeentwicklung hervor, ohne dass die Salze krystallinisch werden. Die Salze sind ebenfalls wasserfrei, und die Fällung ist vollständig; nur beim Mangan bleibt eine Spur in der Lösung.

Dagegen werden Zink- und Magnesiumsalze nur sehr unvollständig niedergeschlagen; das Kupfersalz bildet sich unter

Entwicklung von Kohlensäure; ich habe deshalb meine Untersuchung auf die erstgenannten Salze beschränkt.

Die Untersuchung wurde in folgender Weise durchgeführt. Von jeder der beiden 400 Mol. Wasser für jedes Aequivalent Salz enthaltenden Flüssigkeiten wurde $\frac{1}{16}$ Aequivalent (resp. Molecül) für jeden Versuch benutzt; die Wassermenge jeder Lösung betrug demnach 450 Grm. Der Versuch wurde mit dem Mischungscalorimeter angestellt, und zwar befand sich die Lösung des kohlensauren Natrons im oberen, diejenige des fraglichen Metallsalzes im unteren Behälter. Wie oben bezeichnet

t_a die Temperatur des oberen Behälters,
t_b die Temperatur des unteren Behälters,
t_c die Temperatur der gemischten Flüssigkeiten,
R die Wärmetönung auf ein Aequivalent Salz berechnet.

Da der Wasserwerth des Calorimeters acht Grm. beträgt, so ist bei der Berechnung der Versuche die folgende Formel zu benutzen:

$$R = 16\,[450\,(t_c - t_a) + 458\,(t_c - t_b)].$$

No.	t_a	t_b	t_c	R
		(Ba Cl^2 Aq , Na^2 C O^3 Aq)		
2385	18,665	17,670	18,255	1342c
2386	18,625	17,905	18,355	1354
		(Sr Cl^2 Aq , Na^2 C O^3 Aq)		
2387	18,320	18,050	18,200	235
2388	18,300	18,200	18,265	224
		(Ca Cl^2 Aq , Na^2 C O^3 Aq)		
2389	18,385	18,665	18,380	— 2129
2390	17,885	18,610	18,110	— 2038
		(Mn S O^4 Aq , Na^2 C O^3 Aq)		
2391	18,495	18,480	18,345	— 2062
2392	18,430	18,480	18,315	— 2037

No.	t_a	t_b	t_c	R
		$(Cd\,S\,O^4\,Aq\,,\,Na^2\,C\,O^3\,Aq)$		
2393	18,400	18,435	18,440	331^c
2394	18,400	18,465	18,460	403
		$(Pb\,N^2\,O^6\,Aq\,,\,Na^2\,C\,O^3\,Aq)$		
2395	18,545	18,065	18,720	6060
2396	17,870	18,000	18,360	6166
		$(Ag^2\,N^2\,O^6\,,\,Na^2\,C\,O^3\,Aq)$		
2397	17,640	18,265	18,680	10536
2398	18,360	18,625	19,210	10415

Die Wärmetönung bei der Zersetzung des kohlensauren Natrons auf nassem Wege durch

$Ba\,Cl_2$	beträgt	$+$ 1350^c
$Sr\,Cl_2$	„	$+$ 230
$Ca\,Cl_2$	„	$-$ 2080
$Mn\,S\,O_4$	„	$-$ 2050
$Cd\,S\,O_4$	„	$+$ 370
$Pb\,N_2\,O_6$	„	$+$ 6110
$Ag_2\,N_2\,O_6$	„	$+$ 10480

Aus diesen Werthen kann man nun die Neutralisationswärme der gasförmigen Kohlensäure für die verschiedenen Basen berechnen, z. B.

$$1350^c = \begin{cases} (Ba\,O\,Aq\,,\,C\,O^2) + (Na^2\,O\,Aq\,,\,2\,H\,Cl\,Aq) \\ -(Ba\,O\,Aq\,,\,2\,H\,Cl\,Aq) - (Na^2\,O\,Aq\,,\,C\,O^2). \end{cases}$$

Nach meinen oben schon citirten Untersuchungen beträgt die Neutralisationswärme des kohlensauren Natrons:

$$(Na^2\,O\,Aq\,,\,C\,O^2) = 26060^c,$$

wenn gasförmige Kohlensäure auf Natronlösung wirkt, für in Wasser gelöste Kohlensäure dagegen nur

$$(Na^2O\,Aq\,,\,CO^2\,Aq) = 20180^c,$$

weil im ersten Falle die Absorptionswärme der Kohlensäure,

$$(CO^2\,,\,Aq) = 5880^c,$$

sich der Neutralisationswärme hinzuaddirt. Ferner ist die Neutralisationswärme der Basen für Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure nach meinen Untersuchungen bekannt, so dass jetzt alle Daten zur Berechnung der gesuchten Werthe vorliegen. Die Berechnung führt zu den folgenden Resultaten:

Tab. 1. Reaction auf nassem Wege.		Tab. 2. Reaction auf trocknem Wege.	
B.	$(B\,,CO^2\,Aq)$	RO	$(RO\,,CO^2)$
$Na^2O\,Aq$	20180^c	Na^2O	75920^c
$BaO\,Aq$	21820	BaO	62220
$SrO\,Aq$	20550	SrO	55770
$CaO\,Aq$	18310	CaO	42520
MnO^2H^2	13230	—	—
CdO^2H^2	13370	—	—
PbO	16700	PbO	22580
Ag^2O	14180	Ag^2O	20060

In den Reactionen der Tabelle 1 reagirt, den Formeln entsprechend, eine wässrige Lösung von Kohlensäure auf in Wasser gelöste Alkalien und alkalische Erden, auf die Hydrate des Mangans und Kadmiums und auf die wasserfreien Oxyde des Bleis und Silbers; für Kadmiumsulfat ist die Neutralisationswärme gleich 24200^c gesetzt (vergl. Seite 282). In der zweiten Tabelle reagirt dagegen gasförmige Kohlensäure auf wasserfreie Oxyde.

2) Discussion der Resultate. Die Kohlensäure gehört zu den schwächsten Säuren; die Wärmetönung bei der Neutralisation derselben in wässriger Lösung durch Natronhydrat ist der-

jenigen der Borsäure, der salpetrigen und der unterchlorigen Säure gleich; sie ist kleiner als diejenige der Essigsäure, grösser als diejenige des Schwefelwasserstoffs in wässriger Lösung, deren Neutralisationswärme resp. 26790 und 15480^c ist, und im Einklange mit diesen Zahlen zersetzt die Essigsäure die kohlensauren Salze, während umgekehrt die Kohlensäure die Sulfhydrate zersetzt. Die unlöslichen kohlensauren Salze lösen sich bekanntlich in verdünnten Säuren; der Vorgang der Lösung ist gewöhnlich von einer Wärmeentwicklung begleitet, die grösser oder geringer wird, je nachdem die Kohlensäure als wässrige Lösung oder theilweise als gasförmige Säure resultirt; doch giebt es unter den schweren Metallen einige kohlensaure Salze, deren latente Lösungswärme so gross ist, dass die Wärmetönung bei dem Auflösen in verdünnter Säure negativ wird, so wird z. B. die Wärmetönung beim Auflösen des kohlensauren Silberoxyds in verdünnter Salpetersäure — 3300 bis — 9180^c, je nachdem die Kohlensäure gelöst bleibt oder entwickelt wird.

Aus der Tabelle 2, welche die Wärmetönung bei der Vereinigung der gasförmigen Kohlensäure mit den wasserfreien Oxyden enthält, geht diejenige Wärmemenge hervor, welche bei der Zersetzung dieser Salze absorbirt wird; dieselbe variirt von 20060^c für kohlensaures Silberoxyd bis 75920^c für kohlensaures Natron, und stimmt dies mit der ungleichen Beständigkeit dieser Salze in der Hitze überein. Von praktischer Bedeutung möchte der für die Zersetzung des kohlensauren Kalks gefundene Werth:

$$(CaO, CO^2) = 42520^c$$

sein, da er diejenige Wärmemenge angiebt, welche bei der Zersetzung des Kalksteins im Kalkofen verbraucht wird. Das der Formel $CaCO_3$ entsprechende Gewicht ist 100, und wird 425 diejenige Wärmemenge darstellen, welche bei der Zersetzung von einem Gewichtstheil kohlensauren Kalkes in Kalk und Kohlensäure absorbirt wird.

Aus den in der Tabelle 1 enthaltenen und den schon mitgetheilten Werthen der Oxydationswärme der Metalle kann die Bildungswärme der kohlensauren Salze berechnet werden. Die folgende Tabelle enthält nun die Wärmetönung bei der Bildung

der wasserfreien kohlensauren Salze einerseits aus Metall, Sauerstoff und Kohlensäure, andererseits aus Metall, Sauerstoff und Kohlenoxyd; die beiden Werthe sind selbstverständlich nur um die Grösse

$$(CO, O) = 67960^c$$

verschieden. Die Art der Berechnung wird an dem folgenden Beispiele klar:

$$\begin{array}{r|l} x & (Na^2, O^2, CO) \\ +\ 5640^c & +\ (Na^2CO^3, Aq \end{array} \Bigg\} = \left\{ \begin{array}{l|l} (Na^2, O, Aq) & +\ 155260^c \\ +\ (CO, O, Aq) & +\ \ 73840 \\ +\ (Na^2OAq, CO^2Aq) & +\ \ 20180 \end{array} \right.$$

Tab. 3. Bildungswärme der kohlensauren Salze.

R	(R, O, CO^2)	(R, O^2, CO)
K^2	184130^c	252090^c
Na^2	175680	243640
Ba	186460	254420
Sr	184210	252170
Ca	173450	241410
Mn	113880	181840
Cd	84930	152890
Pb	72880	140840
Ag^2	25960	93920

Aus den in der letzten Spalte enthaltenen Zahlen kann man selbstverständlich in einfacher Weise die Wärmetönung berechnen, welche der Bildung der kohlensauren Salze aus ihren Elementen entspricht; man hat nur den Werth (C, O) oder 29000^c hinzuzufügen, um den Werth (R, C, O^3) zu erhalten. Die Werthe der letzten Spalte entsprechen der Bildung der Salze aus ihren Radicalen: Metall, Sauerstoff und Säureradical, und sie können demnach direkt mit den entsprechenden (R, O^2, SO^2) und (R, O^2, N^2O^4) verglichen werden; denn die letzten geben ebenfalls die Wärmetönung bei der Bildung der schwefelsauren und salpetersauren Salze aus Metall, Sauerstoff und Säureradical, beziehungsweise SO_2 und N_2O_4.

Die folgende Tabelle enthält die Differenz zwischen der Wärmetönung bei der Bildung der schwefelsauren oder salpetersauren Salze und derjenigen der kohlensauren Salze nach der oben besprochenen Formel.

R	$(R,O^2,SO^2)-(R,O^2,CO)$	$(R,O^2,CO)-(R,O^2,N^2O^4)$
K^2	21470^c	9120^c
Na^2	13870	17130
Ba	12570	24170
Sr	7650	28340
Ca	5880	34770
Pb	4290	31370
Ag^2	2280	32430
Cd	— 2420	—
Mn	— 3050	—

Die Wärmetönung der Reaction (R,O^2,CO) liegt demnach für die Mehrzahl der Metalle zwischen derjenigen der Reactionen (R,O^2,SO^2) und (R,O^2,N^2O^4), aber die Differenzen sind sehr verschieden. Zwischen den wasserfreien kohlensauren Salzen und salpetersauren Salzen steigt die Differenz der Bildungswärme vom Kalium zum Silber, und zwar von 9120 bis 32430^c. Umgekehrt ist dagegen das Verhältniss zwischen den schwefelsauren und kohlensauren Salzen; hier nimmt die Differenz vom Kalium zum Silber ab, nämlich von 21470 bis 2280^c, und für die Kadmium- und Mangansalze ist die Bildungswärme der kohlensauren Salze sogar grösser als diejenige der schwefelsauren. Vergleicht man aber die Bildungswärme der schwefelsauren und der salpetersauren Salze mit einander, dann zeigt sich annähernd dieselbe Differenz für Kalium-, Natrium-, Thallium- und Ammoniumsalze, nämlich 29755^c bis 31000^c, durchschnittlich 30240^c; ebenfalls fast gleiche Differenz für Lithium-, Silber-, Blei-, Barium- und Strontiumsalze, nämlich 34710^c bis 36740^c, durchschnittlich 35790^c; diese Gleichheit der Differenzen der Bildungswärme zweier Reihen von Salzen deutet auf eine ähnliche Constitution derselben hin, was wahrscheinlich auch bei den salpetersauren und schwefelsauren Salzen der Fall sein dürfte; dagegen lassen die stark sich ändernden

Differenzen zwischen der Bildungswärme der kohlensauren Salze und derjenigen der entsprechenden schwefelsauren und salpetersauren darauf schliessen, dass die Constitution der ersteren von derjenigen der letzteren verschieden sein dürfte.

XXIV.

Schwefelmetalle.

1) Bildungswärme der Sulfhydrate. Aus meinen Untersuchungen Band I, Seite 262 ff. geht hervor, dass die Wärmetönung bei der Reaction der Schwefelwasserstoffsäure auf Alkalien und alkalische Erden in wässriger Lösung der Säuremenge proportional ist, bis diese ein Molecül (H_2S) für jedes Aequivalent der Basis beträgt, d. h. z. B. $KOH, \frac{1}{2}BaO^2H^2$ u. s. w. Die Versuche gaben folgende Resultate für die Reaction wässriger Lösungen von Schwefelwasserstoff und der genannten Basen:

$$(NaOHAq\ ,\ \tfrac{1}{2}H^2SAq) = 3901^c$$
$$(NaOHAq\ ,\ H^2SAq) = 7738$$
$$(BaO^2H^2Aq,\ H^2SAq) = 7970$$
$$(BaO^2H^2Aq, 2\,H^2SAq) = 15748$$
$$(NH^3Aq\ ,\ \tfrac{1}{2}H^2SAq) = 3172$$
$$(NH^3Aq\ ,\ H^2SAq) = 6196.$$

Eine Vermehrung der Säuremenge über ein Molecül hinaus für ein Aequivalent Basis bringt keine weitere Wärmetönung hervor. Der Schwefelwasserstoff tritt demnach in wässriger Lösung als einbasische Säure auf. Die Neutralisationswärme derselben ist geringer als diejenige der Chlorwasserstoffsäure, aber der Unterschied zwischen der Neutralisationswärme der beiden Säuren ist eine constante Grösse für die löslichen Basen und Magnesia (vergl. Seite 463), nämlich:

Reaction.	$R = BaO^2H^2$	$R = Na^2O^2H^2$	$R = 2NH^3$	$R = MgO^2H^2$
(RAq, 2HClAq)	27780^c	27490^c	24540^c	27690^c
(RAq, $2SH^2$Aq)	15748	15476	12392	15680
Differenz	12032	12014	12148	12010

Die Neutralisationswärme der Chlorwasserstoffsäure ist demnach um 12050^c grösser als diejenige der Schwefelwasserstoffsäure in wässriger Lösung.

Die wässrigen Lösungen der Schwefelmetalle enthalten diese als Sulfhydrate, d. h. als Salze der einbasischen Säure H.SH, was mit den alltäglichen Erfahrungen im Einklang ist.

Die Bildungswärme der in Wasser gelösten Sulfhydrate wird in gewöhnlicher Weise aus den vorliegenden Daten berechnet; so wird dieselbe z. B. für Baryumsulfhydrat:

$$(Ba, S^2, H^2, Aq) = \begin{cases} (Ba, O, Aq) + 2(H^2, S, Aq) \\ + (BaOAq, 2H^2SAq) - (H^2, O); \end{cases}$$

die also berechneten Werthe sind in der Tabelle Seite 455 enthalten.

2) Bildungswärme der in Wasser unlöslichen Schwefelmetalle. Während die Reaction des Schwefelwasserstoffs auf die Alkalien und alkalischen Erden in wässriger Lösung als ein Neutralisationsvorgang aufzufassen ist, wird dagegen die Reaction desselben auf die Oxyde oder Salze der schweren Metalle ganz anderer Art. Die gebildeten in Wasser unlöslichen Verbindungen sind entweder wasserfreie oder wasserhaltige Schwefelmetalle oder auch unlösliche Sulfhydrate. Für die Berechnung der Bildungswärme dieser Verbindungen ist noch eine Versuchsreihe nöthig, z. B. die Messung der Wärmetönung bei der Zersetzung der Metallsalze durch Schwefelnatrium in wässriger Lösung. Die Versuche wurden mit elf Metallen durchgeführt, nämlich mit Mn, Fe, Ni, Co, Zn, Cd, Cu, Pb, Tl, Hg und Ag. Die Reaction verläuft theoretisch nach der folgenden Formel:

$$RSO_4Aq + Na_2SAq = RS.xH_2O + Na_2SO_4Aq,$$

und in der That ist die Zersetzung vollständig in allen Fällen, d. h. der Niederschlag enthält die ganze Menge des Metalls und

des Schwefels. Einige der gefällten Schwefelmetalle enthalten Wasser, andere, wie Schwefelblei und Schwefelsilber, sind dagegen wasserfrei. Der Niederschlag setzt sich sehr leicht ab, und die resultirende Flüssigkeit ist neutral oder hat eine sehr schwache saure Reaction, wenn das Schwefelnatrium einen kleinen Ueberschuss von Schwefelwasserstoff enthalten hat, was schwer zu vermeiden ist.

Nur bei der Zersetzung des Kupferoxydsalzes mit Schwefelnatrium zeigt sich eine abnorme Reaction. Die entstandene Lösung klärt sich selbst nach 24 Stunden nicht, sondern bildet eine anscheinend schwarze Flüssigkeit mit einem geringen Niederschlage. Eine nähere Untersuchung zeigte nun, dass der Niederschlag ein Gemisch von sehr fein vertheiltem Schwefel und einer niederen Schwefelungsstufe des Kupfers ist.

Während bei der Reaction von gleichen Aequivalenten Kupferoxydsalz und Schwefelnatrium eine schwarze, sich nicht klärende Flüssigkeit entsteht, bildet sich dagegen bei der Reaction von zwei Aequivalenten Schwefelnatrium auf ein Aequivalent Kupfersalz ein schwarzer, sich sehr leicht absetzender Niederschlag und eine stark gelb gefärbte Flüssigkeit. Der Unterschied ist darin begründet, dass in diesen Falle das zweite Aequivalent Schwefelnatrium den ausgeschiedenen Schwefel löst, während dieses im ersten Falle, als feines Pulver in der Flüssigkeit suspendirt, die Fällung des Schwefelmetalls verhindert.

Das in kalten und verdünnten Lösungen durch zwei Aequivalente Schwefelnatrium gefällte Schwefelkupfer zeigte die Zusammensetzung

$$Cu_4S_3 + x\,H_2O;$$

über Kalk getrocknet verliert die Verbindung alles Wasser. Ein Viertel der ganzen Schwefelmenge wird demnach an das Schwefelnatrium abgegeben. Auch das in sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff gefällte Schwefelkupfer scheint eine ähnliche Zusammensetzung zu haben; denn übergiesst man den Niederschlag mit einer farblosen Lösung von Schwefelnatrium, so bildet sich eine stark gelb gefärbte Flüssigkeit, aus welcher durch Säuren Schwefel gefällt wird.

Zur näheren Feststellung dieser Erscheinungen wurde die thermische Untersuchung beim Kupfersalz auch auf die Reaction eines Ueberschusses von Schwefelnatrium ausgedehnt.

Die Untersuchung selbst wurde in folgender Weise durchgeführt. Eine Natronlösung von bekannter Stärke wurde mit Schwefelwasserstoff übersättigt; die Gewichtszunahme stellte die Aufnahme eines Molecüls Schwefelwasserstoff durch ein Molecül Natronhydrat fest; ein kleiner Ueberschuss von Schwefelwasserstoff war stets vorhanden. Die gebildete Lösung wurde mit einer entsprechenden Menge der Natronlösung vermischt und dann durch Zusatz von Wasser auf die gewünschte Concentration gebracht. Die Stärke meiner Lösung war $Na_2S + 400\,H_2O$.

Die Concentration der Salzlösungen war dieselbe, z. B. $CuSO_4 + 400\,H_2O$, $Ag_2N_2O_6 + 400\,H_2O$ u. s. w. Die Versuche wurden im Mischungscalorimeter angestellt, und zwar enthielt der untere Behälter Schwefelnatriumlösung, der obere die Lösung des Metallsalzes. Vom letzten wurde $\frac{1}{8}$ Aequivalent benutzt, d. h. $\frac{1}{16}$ $CuSO_4$ + 450 Grm. Wasser, $\frac{1}{16}$ $Ag_2N_2O_6$ + 450 Grm. Wasser u. s. w. Von der Schwefelnatriumlösung wurden in jedem Versuche 465 Grm. benutzt, d. h. etwa zwei Procent mehr als die zur Zersetzung nöthige Menge; die Wassermenge der letzten Lösung beträgt demnach 460 Grm.

Bezeichnen t_a und t_b, wie gewöhnlich, die Temperatur des oberen und des unteren Behälters, und t_c die Temperatur der Mischung, so wird die Wärmetönung auf ein Molecül nach der Formel

$$R = 16\,[(t_c - t_a)\,450 + (t_c - t_b)\,468]$$

berechnet; der Wasserwerth des Calorimeters beträgt nämlich acht Grm. Das Detail der Untersuchung ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

$(Q\,Aq\,,\,Na^2\,S\,Aq)$

No.	Q	t_a	t_b	a	R
2399	$MnSO_4$	19,595	18,800	19,700	7783
2400	$MnSO_4$	19,577	18,623	19,600	7795

No.	Q	t_a	t_b	t_c	R
2401	$FeSO_4$	22,375	19,420	21,765	13176[c]
2402		20,735	19,465	20,990	13255
2403	$NiSO_4$	20,445	19,685	21,080	15017
2404		20,355	19,940	21,175	15152
2405	$CoSO_4$	20,325	19,140	20,800	16380
2406		19,390	18,810	20,170	16234
2407	$ZnSO_4$	20,355	18,600	20,700	18209
2408		20,415	18,760	20,800	18047
2409	$CdSO_4$	20,235	20,230	22,100	27430
2410		19,520	18,745	20,950	26807
2411	$CuSO_4$	19,885	18,980	21,855	35712
2412		19,565	19,160	21,780	35565
2413	Cu_2Cl_2	19,465	19,055	22,260	43611
2414		19,500	19,180	22,330	43459
2415	$HgCl_2$	19,635	18,970	22,430	46032
2416		19,715	19,045	22,510	46070
2417	PbN_2O_6	20,140	19,850	22,100	30960
2418		20,160	19,885	22,130	30995
2419		19,090	18,700	21,000	30974
2420	$Tl_2N_2O_6$	19,870	18,705	21,575	33766
2421		19,870	19,400	21,925	33705
2422	$Ag_2N_2O_6$	20,395	19,220	24,360	67036
2423		21,040	19,455	24,815	67316

In den Versuchen No. 2413—14 enthielt der untere Behälter Kupferchlorür in Wasser suspendirt; die Wassermenge betrug 450 Grm. Der obere Behälter umfasste $\frac{1}{16}$ Mol. Na_2S, ebenfalls mit einer Wassermenge von 450 Grm. Die Menge des Kupferchlorürs war grösser als $\frac{1}{16}$ Mol., so dass das Schwefelnatrium vollständig in Cu_2S und Na_2Cl_2 zersetzt werden konnte. Zur Berechnung dieser beiden Versuche gilt die Formel:

$$R = 16\,[(t_c - t_a)\,450 + (t_c - t_b)\,458].$$

Die Versuche, in welchen das Kupferoxydsalz mit dem doppelten Aequivalent Schwefelnatrium zersetzt wurde, sind die folgenden:

$(CuSO^4Aq, 2Na^2SAq)$

No.	t_a	t_b	t_c	R
2424	19,855	18,760	20,805	37319^c
2425	19,840	18,860	20,860	37152

In diesen Versuchen enthielt der obere Behälter $\frac{1}{24}$ ($CuSO_4 + 400H_2O$), dagegen der untere Behälter 620 Grm. der Lösung $Na_2S + 400H_2O$; die Wassermenge des oberen Behälters war demnach 300, diejenige des unteren 613 Grm., und die Berechnung der Versuche geschieht nach der Formel:

$$R = 24[(t_c - t_a)300 + (t_c - t_b)621].$$

Zur Berechnung der Bildungswärme der Schwefelmetalle aus der die Zersetzung der Sulfate durch Schwefelnatrium begleitenden Wärmetönung dient die Formel:

$$R = (M, S) + (Na^2, O, SO^3Aq) - (Na^2, S, Aq) - (M, O, SO^3Aq),$$

in welcher M das Metall bezeichnet. Nach meinen Untersuchungen ist:

$$(Na^2, O, SO^3Aq) = 186640^c$$
$$(Na^2, S, Aq) = 104000,$$

und wird dann

$$R + (M, O, SO^3Aq) - 82640^c = (M, S).$$

In der folgenden Tabelle ist R nach den oben mitgetheilten Versuchen angegeben; ferner enthält die Tabelle die für die Reaction (M, O, SO^3Aq) vorher mitgetheilten Werthe und endlich den nach der Gleichung berechneten Werth (M, S), d. h. die Bildungswärme des Schwefelmetalls.

M	R	(M, O, SO^3Aq)	(M, S)
Mn	7790^c	121250^c	46400^c
Fe	13220	93200	23780
Ni	15090	86950	19400
Co	16310	88070	21740

M	R	(M, O, SO^3 Aq)	(M, S)
Zn	18130^c	106090^c	41580^c
Cd	27120	89880	34360
Cu	35640	55960	8960
	37240	55960	10560

Die Bildungswärme der Schwefelmetalle Cu_2S und HgS wird aus den Versuchen No. 2413—16 in folgender Art berechnet:

$$R = (M, S) + (Na^2, Cl^2, Aq) - (Na^2, S, Aq) - (M, Cl^2, Aq),$$

oder, da nach meinen Versuchen

$$(Na^2, Cl^2, Aq) = 193020^c$$

ist, so wird die Bildungswärme des Schwefelmetalls:

$$R + (M, Cl^2, Aq) - 89020^c = (M, S).$$

Die folgende Tabelle giebt die Resultate:

M	R	(M, Cl^2, Aq)	(M, S)
Cu_2	43540^c	65750^c	20270^c
Hg	46050	59860	16890

Schliesslich folgt die Bildungswärme der Verbindungen PbS, Tl_2S und Ag_2S aus den Versuchen No. 2417—23 nach Formel:

$$R = (M, S) + (Na^2, O, N^2O^5 Aq) - (Na^2, S, Aq) - (M, O, N^2O^5 Aq),$$

und da nach meinen Versuchen

$$(Na^2, O, N^2, O^5 Aq) = 182620^c$$

ist, so wird die Bildungswärme dieser Schwefelmetalle:

$$R + (M, O, N^2O^5 Aq) - 78620^c = (M, S).$$

M	R	(M, O, N^2O^5 Aq)	(M, S)
Pb	30980^c	68070^c	20430^c
Tl_2	33740	66540	21660
Ag_2	67180	16780	5340

Der Niederschlag, welcher sich in den Kupferoxydlösungen bildet, ist nach dem oben Mitgetheilten nicht die Verbindung CuS, sondern ein Gemisch von Schwefel und Cu_4S_3. Die oben für die Bildung des Schwefelkupfers berechneten Werthe, 8960^c und 10560^c, entsprechen demnach nicht der Bildungswärme der Verbindung CuS. Im ersteren Falle (No. 2411—12) reagirten gleiche Aequivalente Kupfersulfat und Schwefelnatrium auf einander, und der Niederschlag ist demnach ein Gemisch von Cu_4S_3 und S. Die Wärmetönung ist für diesen Fall sehr wahrscheinlich kleiner, als sie bei vollständiger Fällung sein würde, denn die Lösung klärt sich nicht, und der ausgeschiedene Schwefel ist wahrscheinlich in einem anderen Zustande, als der normale Schwefel. Die Bildungswärme des Cu_4S_3 ist demnach sehr wahrscheinlich grösser als 4.8960^c. Im zweiten Falle (No. 2424—25) reagirten zwei Aequivalente Schwefelnatrium auf ein Aequivalent Kupfersulfat, und neben Cu_4S_3 bildet sich hier eine Lösung von Schwefel in Schwefelnatrium; der gefundene Werth 10560^c entspricht demnach der Summe beider Reactionen:

$$4.10560^c = (Cu^4, S^3) + (S, 2\,Na^2S\,Aq)$$

Die Lösung von Schwefel in Schwefelnatrium ist sehr wahrscheinlich von einer Wärmeentwicklung begleitet, und ist demnach die Bildungswärme von Cu_4S_3 kleiner als 4.10560^c. Der Mittelwerth dieser beiden Grössen wird wahrscheinlich sehr nahe der Bildungswärme der Verbindung Cu_4S_3 entsprechen und wird diese dann 4.9760 = 39040^c. Vergleichen wir hiermit die Bildungswärme der Verbindung Cu_2S, für welche oben 20270^c gefunden wurde, dann geht hervor, dass die Affinität des Schwefels zum Kupfer bei der Bildung der Verbindung Cu_2S befriedigt ist, und dass eine fernere Aufnahme von Schwefel ohne namhafte Wärmetönung geschieht; denn nach den mitgetheilten Zahlen würde

$$(2\,Cu^2S, S) = 39040 - 40540 = -5001^c,$$

d. h. die Wärmetönung ist jedenfalls sehr gering.

3) Resultate und theoretische Betrachtungen. Die folgenden Tabellen enthalten die numerischen Resultate der Untersuchung über die Bildungswärme der Schwefelverbindungen der Metalle.

Tabelle I. Bildungswärme der Schwefelmetalle.

a. In Wasser lösliche Metalle.

Reaction.	Wärmetönung.	Reaction.	Wärmetönung.
(K^2, S, Aq)	113300c	(K, S, H, Aq)	65140c
(Na^2, S, Aq)	104000	(Na, S, H, Aq)	60490
(Li^2, S, Aq)	115260	(Li, S, H, Aq)	66120
(Ba, S, Aq)	107670	(Ba, S^2, H^2, Aq)	124750
(Sr, S, Aq)	106690	(Sr, S^2, H^2, Aq)	123770
(Ca, S, Aq)	98170	(Ca, S^2, H^2, Aq)	115250
(H^2, S, Aq)	9300	(Mg, S^2, H^2, Aq)	114880
		(NH^3, S, H^2, Aq)	23920

b. Unlösliche Schwefelmetalle.

Reaction.	Wärmetönung.	Reaction.	Wärmetönung.
$(Mn, S, n H_2O)$	46400c	(Tl^2, S)	21660c
$(Zn, S, n H_2O)$	41580	(Pb, S)	20430
$(Cd, S, n H_2O)$	34360	(Cu^2, S)	20270
$(Fe, S, n H_2O)$	23780	(Hg, S)	16890
$(Co, S, n H_2O)$	21740	(Ag^2, S)	5340
$(Ni, S, n H_2O)$	19400	(H^2, S)	4740

Zum Vergleich mit den übrigen Werthen ist die Bildungswärme des Schwefelwasserstoffs und des Ammoniumsulfhydrats der Tabelle beigefügt. Die erste Abtheilung der Tabelle enthält die Bildungswärme der normalen Schwefelmetalle der Alkalien und alkalischen Erden in wässriger Lösung nach der Formel (R^2, S, Aq). Diese Verbindungen existiren freilich in verdünnten Lösungen nicht; für etwaige Berechnungen ist es aber zweckmässig, die Werthe zur Verfügung zu haben. Die zweite Abtheilung enthält die Bildungswärme der Sulfhydrate derselben Metalle in wässriger Lösung. Die dritte Abtheilung enthält die Bildungswärme der unlöslichen Schwefelmetalle; ein Theil derselben wird als Hydrate

mit unbekannter Wassermenge gefällt, und ich habe dieses durch Hinzufügung von $n\,H_2O$ ausgedrückt.

Eine Vergleichung der Bildungswärme der Schwefelmetalle mit derjenigen der entsprechenden Metalloxyde oder Hydrate zeigt, dass die Wärmetönung im ersten Falle stets kleiner ist, als im zweiten; d. h. die Affinität der Metalle zum Schwefel ist geringer als diejenige zum Sauerstoff.

Der Unterschied zwischen der Bildungswärme der Sauerstoff- und der Schwefelverbindungen in wässriger Lösung ist eine constante Grösse für die Metalle der Alkalien und der alkalischen Erden; er beträgt durchschnittlich 51240^c für die Substitution eines Schwefelatoms durch Sauerstoff. So ist z. B.:

$$(K^2, O, Aq) - (K^2, S, Aq) = 164560 - 113300 = 51260^c$$
$$(K, O, H, Aq) - (K, S, H, Aq) = 116460 - 65140 = 51320$$
$$(Ca, O^2, H^2, Aq) - (Ca, S^2, H^2, Aq) = 217620 - 115250 = 102370.$$

Diese constante Differenz ist eine nothwendige Folge der Gleichheit der Neutralisationswärme der Alkalien und alkalischen Erden; denn es ist:

$$(K^2O\,Aq, SH^2\,Aq) = (K^2, S, Aq) - (K^2, O, Aq) + (H^2, O) - (S, H^2, Aq)$$
$$(KOH\,Aq, SH^2\,Aq) = (K, S, H, Aq) - (K, O, H, Aq) + (H^2, O) - (S, H^2, Aq),$$

und da die beiden Glieder der linken Seite der Gleichung gleich gross sind, weil ein und zwei Molecül Kalihydrat mit einem Molecül Schwefelwasserstoff dieselbe Wärmetönung geben, so werden die fraglichen Differenzen ebenfalls gleich gross. Ebenso ist

$$(Ca\,O^2H^2\,Aq, 2\,S\,H^2\,Aq) = \begin{cases} (Ca, S^2, H^2, Aq) - (Ca, O^2, H^2, Aq) \\ + 2\,(H^2, O) - 2\,(S, H^2\,Aq), \end{cases}$$

und da die linke Seite der Gleichung die Neutralisationswärme zweier Molecüle Schwefelwasserstoff enthält, so wird die fragliche Differenz hier doppelt so gross, wie in den beiden ersten Fällen.

Aus der Gleichheit der Neutralisationswärme sämmtlicher Alkalien und alkalischen Erden folgt ebenfalls eine constante Differenz in der Bildungswärme der Oxyde und der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen der entsprechenden Metalle in wässriger Lösung. Bezeichnet Q die Bildungswärme einer dieser Basen in wässriger Lösung, so wird

$$(\overset{II}{R}, Cl^2, Aq) = Q + 37760^c$$
$$(\overset{II}{R}, Br^2, Aq) = Q + 15900$$
$$(\overset{II}{R}, J^2, Aq) = Q - 14660$$
$$(\overset{II}{R}, O, Aq) = Q$$
$$(\overset{II}{R}, S, Aq) = Q - 51260.$$

Die Lösungswärme des Schwefelthalliums lässt sich aus diesen Daten mit Sicherheit berechnen, obgleich die Verbindung in Wasser unlöslich ist. Das Thalliumoxydulhydrat besitzt nämlich dieselbe Neutralisationswärme wie Kalihydrat, wenn die Salze in Wasser löslich sind. Bei der Reaction der Wasserstoffsäuren auf das Thalliumoxydulhydrat entstehen aber unlösliche oder schwerlösliche Verbindungen, während das Kalihydrat leicht lösliche Verbindungen bildet; die Neutralisations- oder besser die Reactionswärme ist deshalb für die Wasserstoffsäuren beim Thallium grösser als beim Kalium. Wird eine Lösung von Thalliumoxydul mit Chlorwasserstoffsäure niedergeschlagen, so ist bei vollständiger Fällung die Wärmetönung 47680°, während die Neutralisationswärme der Kalilösung 27500° beträgt. Die Lösungswärme des Chlorthalliums, durch direkte Versuche gemessen, beträgt — 20200°, und die Neutralisationswärme des Thalliumoxyduls für Chlorwasserstoffsäure in wässriger Lösung ist demnach 27480°, wenn kein Niederschlag entsteht; d. h. die Neutralisationswärme ist derjenigen des Kalihydrats gleich. Der Unterschied in der Wärmetönung bei der Reaction der Brom-, der Jod- und der Schwefelwasserstoffsäure auf Lösungen von Thalliumoxydul von derjenigen bei Kalilösungen muss wahrscheinlich von der Präcipitationswärme der Thalliumverbindungen herrühren. Nach den obigen Formeln würde die Wärmetönung bei der Bildung eines in Wasser löslichen Schwefelthalliums $Q - 51260^c$ sein, wenn Q die Bildungswärme des Thalliumoxyduls in wässriger Lösung bezeichnet. Alsdann wird die Bildungswärme des Schwefelthalliums in wässriger Lösung:

$$(Tl^2, S, Aq) = -12100^c.$$

Da ferner

$$(Tl^2, S) + (Tl^2S, Aq) = (Tl^2, S, Aq)$$

und nach den oben stehenden Versuchen

$$(Tl^2, S) = 21660^c,$$

so wird die Lösungswärme des Schwefelthalliums:

$$(Tl^2S, Aq) = -33760^c.$$

In derselben Weise wird die Lösungswärme des Brom- und Jodthalliums gefunden.

Die Lösungswärme der Thalliumverbindungen würde dann nach den bekannten Daten die folgende sein:

$$\begin{aligned}(Tl^2O, Aq) &= -3080^c\\ (Tl^2S, Aq) &= -33760\\ (Tl^2Cl^2, Aq) &= -20200\\ (Tl^2Br^2, Aq) &= -27520\\ (Tl^2J^2, Aq) &= -35860.\end{aligned}$$

Die Wärmeabsorption bei der Lösung der Verbindungen in Wasser ist demnach um so grösser, je weniger löslich die Verbindung ist.

Während die Bildungswärme der in Wasser löslichen Schwefelmetalle stets um eine constante Grösse kleiner ist, als diejenige der entsprechenden Oxyde in wässriger Lösung, beobachtet man bei den in Wasser unlöslichen Schwefelmetallen keine constante Differenz zwischen der Bildungswärme der Schwefelmetalle und der Oxyde; die Differenz variirt von 48370^c für Mangan bis zu 560^c beim Silber. Dagegen zeigt sich merkwürdiger Weise, dass die Bildungswärme der Schwefelmetalle ein Submultiplum derjenigen der entsprechenden Oxyde zu sein scheint. In der folgenden Tabelle habe ich die bezüglichen Werthe zusammengestellt.

Tabelle II. Vergleichung der Bildungswärme der Oxyde und der Schwefelmetalle.

R	n	(R, O, nH^2O)	m	(R, S, mH^2O)
Fe	n	$68280^c = 3.22760^c$	m	23780^c
Ni	n	$60840 = 3.20280$	m	19400
Co	n	$63400 = 3.21133$	m	21740

R	n	$(R, O\,n\,H^2O)$	m	$(R, S, m\,H^2O)$
Mn	n	94770 = 2.47385^c	m	46400^c
Zn	n	82680 = 2.41340	m	41580
Cd	n	65680 = 2.32840	m	34360
Tl^2	0	42240 = 2.21120	0	21660
Cu^2	0	40810 = 2.20405	0	20270
Hg	0	30670 = 2.15335	0	16890
Ag^2	0	5900 = 1. 5900	0	5340
Pb	0	50300 = 2.20120	0	20430

Die fünf letzten Verbindungen sind wasserfrei und es ist demnach n und m gleich Null. Die übrigen Verbindungen sind wasserhaltig, ob sie aber dieselbe Wassermenge enthalten, ist nicht untersucht.

Ob die Bildungswärme der unlöslichen Schwefelmetalle ein Submultiplum derjenigen der entsprechenden Oxyde sein soll, oder ob dies Zusammentreffen ein Zufall ist, mag bis auf Weiteres dahingestellt sein; ich habe es aber nicht unterlassen wollen, auf diese Uebereinstimmung aufmerksam zu machen.

4) Wärmetönung der Reaction des Schwefelwasserstoffs auf Metalllösungen. Schwefelwasserstoff dient bekanntlich bei analytischen Arbeiten zur Trennung der Metalle, indem einige aus sauren Lösungen gefällt werden, andere nur, wenn die Säure eine schwache ist, während wieder andere gar nicht aus sauren Lösungen gefällt werden. Einige der aus sauren Lösungen gefällten Schwefelmetalle werden von stärker concentrirten Säuren wieder zersetzt. Diese Vorgänge stehen in genauem Zusammenhang mit den die Bildung der Schwefelmetalle begleitenden Wärmetönungen.

Um diese Erscheinungen bei sämmtlichen von mir untersuchten Metallen gleichzeitig betrachten zu können, ist es zweckmässig, die Wärmetönung zu berechnen, welche bei einer Zersetzung der salpetersauren Salze durch Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung eintreten würde; denn die salpetersauren Salze sind alle in Wasser löslich. Die Wärmetönung kann durch die folgende Formel ausgedrückt werden:

$$(R N^2 O^6 Aq, S H^2 Aq) = \begin{cases} (R, S) - (R, O, \dot{N}^2 O^6 Aq) \\ + (H^2, O) - (H^2, S, Aq), \end{cases}$$

indem der mögliche Wassergehalt des Schwefelmetalls in der Formel vernachlässigt ist. Die Glieder der rechten Seite dieser Formel sind jetzt bekannt. Die Differenz der beiden letzten Glieder ist

$$68360^c - 9300^c = 59060^c,$$

und in der folgenden Tabelle sind die Werthe der übrigen Glieder, so wie die aus denselbsen berechneten Werthe der gesuchten Reaction zusammengestellt.

Tabelle III. Wärmetönung der Zersetzung salpetersaurer Salze durch Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung.

R	(R,S,mH²O)	(R,O,N²O⁶Aq)	(RN²O⁶Aq,SH²Aq)
Mn	46400^c	117720^c	— 12260^c
Fe	23780	89620	— 6780
Ni	19400	83420	— 4960
Co	21740	84540	— 3740
Zn	41580	102510	— 1860
Cd	34360	86300	+ 7120
Pb	20430	68070	+ 11420
Tl²	21660	66540	+ 14180
Cu	9760	52410	+ 16410
Hg	16890	37080	+ 38870
Ag²	5340	16780	+ 47620

Ein Blick auf die Zahlen der letzten Spalte zeigt, dass die Wärmetönung der Zersetzung der salpetersauren Salze durch Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung bei Mn, Fe, Ni, Co und Zn negativ, bei Cd, Pb, Tl, Cu, Hg und Ag dagegen positiv sein würde. Da nun eine Reaction gewöhnlich nur dann in wässrigen Lösungen stattfindet, wenn sie von einer Wärmeentwicklung begleitet sein würde, so zeigt die Tabelle, dass die sechs letztgenannten Metalle von Schwefelwasserstoff in saurer Lösung

gefällt werden, die ersten fünf dagegen nicht, ganz in Uebereinstimmung mit der Erfahrung.

Ein Ueberschuss an verdünnter Säure ändert die Wärmetönung nicht, weil keine Reaction zwischen der freien Säure und dem Salze stattfindet.

Ganz dieselben Wärmetönungen gelten für die Zersetzung der löslichen Chlor-, Brom- und Jodmetalle und aller übrigen Salze, deren Säure dieselbe Neutralisationswärme besitzt, wie die Salpetersäure. Dagegen werden die Wärmetönungen um etwa 3500^c stärker negativ bei der Zersetzung der schwefelsauren Salze, weil die Neutralisationswärme der Schwefelsäure um eben so viel grösser als diejenige der Salpetersäure ist. Dadurch wird aber der positive resp. negative Charakter der Wärmetönung nicht geändert, und die Reaction verläuft demnach in schwefelsaurer, salpetersaurer oder salzsaurer Lösung in derselben Weise.

Wenn die Säure des Salzes eine schwächere ist, z. B. Essigsäure, deren Neutralisationswärme für diese Basen etwa um 2000^c geringer ist als diejenige der Salpetersäure, so wird die Wärmetönung bei der Zersetzung dieses Salzes um etwa 2000^c stärker positiv als bei den salpetersauren Salzen. Dadurch ändert sich aber der Charakter der Wärmetönung beim Zinksalz, sie wird positiv, und der Erfahrung gemäss wird das Zinksalz in essigsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt.

Die oben mitgetheilten Zahlen gelten für die Reaction des Schwefelwasserstoffs in schwach sauren Lösungen. Ist dagegen die Säure stärker concentrirt, so ändert sich die Wärmetönung, indem sie ungefähr um so viel kleiner wird, als diejenige Wärmemenge, welche zwei Aequivalente der Säure der fraglichen Concentration durch Verdünnung mit Wasser entwickeln würden. Dieses ist ohne Bedeutung für die Essigsäure, die mit Wasser eine sehr geringe Wärmemenge giebt; aber bei der Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure ist die Verdünnungswärme sehr bedeutend, und die Art der Wärmetönung bei der Wirkung des Schwefelwasserstoffs auf die Metallsalze kann deshalb in einigen Fällen sich ändern und das Zeichen wechseln. Von den hier besprochenen Metallen ist dies der Fall mit dem Kadmium, und darin liegt die Ursache dafür, dass Kadmium in stark schwefelsaurer

dadurch bildet sich aber eine zusammenhängende, dünne, feste Haut, welche gegen weitere Zersetzung schützt.

Die Reaction gab eine Wärmetönung von 360^c (siehe Versuch No. 2430); aus der Formel:

$$(MgSO^4Aq, 2NaSHAq) = \begin{cases} (MgO^2H^2, 2SH^2Aq) + (2NaOHAq, SO^2Aq) \\ -(MgO^2H^2, SO^2Aq) - 2(NaOHAq, SH^2Aq) \end{cases}$$

folgt die Wärmetönung bei der Lösung von Magnesiahydrat in Schwefelwasserstoffwasser, oder

$$(MgO^2H^2, 2SH^2Aq) = 15680^c,$$

während meine schon mitgetheilten Versuche mit Baryt- und Natronlösungen zu folgenden Werthen geführt haben:

$$(BaO^2H^2Aq, 2SH^2Aq) = 15748^c$$
$$(Na^2O^2H^2Aq, 2SH^2Aq) = 15476.$$

Magnesiahydrat giebt demnach mit Schwefelwasserstoff dieselbe Neutralisationswärme wie in Wasser gelöste Alkalien und alkalische Erden; schon vorher habe ich die Gleichheit der Neutralisationswärme für Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure und Unterschwefelsäure nachgewiesen. Da das Magnesiahydrat hier als fester Körper, die übrigen Hydrate dagegen als Lösungen reagiren, so darf man wohl den Schluss ziehen, dass die Lösungswärme des Magnesiahydrats Null ist, wie ich schon früher angedeutet habe.

Zinksulfhydrat. Wenn eine Lösung von Zinksulfat mit einer äquivalenten Menge der Lösung Na^2SAq versetzt wird, wie dieses in den Versuchen No. 2407—8 geschehen ist, so bildet sich ein Niederschlag, welcher sämmtlichen Schwefel und Zink enthält, und eine neutrale Lösung von Natriumsulfat; der Niederschlag ist deshalb sehr wahrscheinlich wasserhaltiges Schwefelzink. Wird eine Lösung von Zinksulfat mit einer äquivalenten Menge einer Natriumsulfhydratlösung versetzt, so bildet sich ebenfalls ein Niederschlag, der die ganze Zinkmenge enthält, während die Flüssigkeit schwach sauer reagirt; der Niederschlag ist sehr wahrscheinlich Zinksulfhydrat. Wird dagegen die Zinksulfatlösung mit dem doppelten Aequivalent der Natriumsulfhydratlösung vermischt, so erhält man eine klare oder schwach opalisirende Flüssigkeit, aber keinen Niederschlag. Die

Lösung giebt sowohl mit Natron als mit Schwefelsäure einen Niederschlag von Schwefelzink oder wahrscheinlicher von Zinksulfhydrat. Auch zersetzt sich die Lösung nach Verlauf einiger Stunden, indem allmählich ein schleimiger Niederschlag ausgeschieden wird. Beim Erwärmen der Flüssigkeit löst sich der Niederschlag wieder auf.

Das Verhalten der Zinksulfatlösung gegen Natriumsulfhydrat scheint demjenigen der Lösung gegen Natronhydrat ganz analog zu sein, denn eine äquivalente Menge Natronhydrat zersetzt die Zinklösung vollständig, indem sich Zinkoxydhydrat niederschlägt, während ein Ueberschuss von Natronhydrat mit dem Zinksulfat eine klare Lösung giebt, welche Zinkoxydnatronhydrat enthält; es löst sich das Zinksulfhydrat in Natriumsulfhydrat, wie das Zinkoxydhydrat in Natronhydrat.

Zur näheren Untersuchung des Verhaltens der Zinklösung zum Natriumsulfhydrat wurden die fraglichen Processe im Calorimeter vorgenommen. Die Flüssigkeiten hatten die Concentration: $Na_2S_2H_2 + 400\,H_2O$ und $ZnSO_4 + 400\,H_2O$. In der ersten Versuchsreihe No. 2426—27 wurde $\frac{1}{16}$ Molecül jeder Lösung für jeden Versuch gemischt, in der zweiten Reihe No. 2428—29 wurde $\frac{1}{12}$ Molecül der ersten Lösung mit $\frac{1}{24}$ der letzten vermischt. Die auf ein Molecül $ZnSO_4$ kommende Wärmetönung wird durch die folgenden Formeln berechnet:

für No. 2426—27 u. 2430 $R = 16\,[(t_c - t_a)\,450 + (t_c - t_b)\,458]$

„ „ 2428—29 $R = 24\,[(t_c - t_a)\,300 + (t_c - t_b)\,608]$.

No.	Reaction.	t_a	t_b	t_c	R
2426	$(ZnSO^4Aq, Na^2S^2H^2Aq)$	17,595	17,400	18,360	12566c
2427		18,760	18,560	19,530	12656
2428	$(ZnSO^4Aq, 2Na^2S^2H^2Aq)$	18,835	18,675	19,345	13450
2429		18,820	18,630	19,310	13450
2430	$(MgSO^4Aq, Na^2S^2H^2Aq)$	17,853	17,380	17,630	360

Die Reaction ist im ersten Falle:

$$R = \begin{cases} (Na^2O^2H^2Aq, SO^3Aq) + (ZnO^2H^2, 2SH^2Aq) \\ -(ZnO^2H^2, SO^3Aq) - (Na^2O^2H^2Aq, 2SH^2Aq), \end{cases}$$

und es wird dann nach den bekannten Werthen:

$$(Zn\,O^2H^2, 2\,SH^2\,Aq) = 20120^c,$$

während wir oben

$$(Zn\,O^2H^2, SH^2\,Aq) = 17960^c$$

fanden. Für den zweiten Process findet man in gleicher Weise:

$$(Zn\,O^2H^2, 2\,SH^2\,Aq, 2\,NaSH\,Aq) = 20960^c;$$

im letzten Falle bleibt das Schwefelzink in der Lösung, im ersten Falle ist es dagegen gefällt. Aus diesen Zahlen geht die Bildung des Zinksulfhydrats deutlich hervor, denn zwei Molecüle Schwefelwasserstoffwasser geben bei der Reaction auf Zinkoxydhydrat ein um 2160° grössere Wärmetönung, als ein Molecül, was nur von der Bildung des Zinksulfhydrats herrühren kann. Ferner löst sich das Zinksulfhydrat in Natriumsulfhydrat unter Entwicklung von 840°, ebenso wie Zinkoxydhydrat sich in Natronhydrat mit schwacher Wärmeentwicklung löst.

XXV.

Cyanmetalle.

1) Kaliumcyanür.

Die Bildungswärme des Cyankaliums lässt sich aus den nunmehr bekannten Untersuchungen berechnen; so fanden wir für die Bildungswärme des Kalihydrats in wässriger Lösung

$$(K, O, H, Aq) = 116460^c,$$

für diejenige des Cyanwasserstoffs, ebenfalls in wässriger Lösung, wenn derselbe aus Cyangas, Wasserstoff und Wasser gebildet wird

$$(H, Cy, Aq) = 11470^c$$

und für die Neutralisationswärme des Kalihydrats auf Cyanwasserstoffsäure bezogen

$$(KOH\,Aq, HCy\,Aq) = 2770^c.$$

Die Summe dieser Grössen, 130700c, stellt die Summe der Bildungswärme des Wassers und des Cyankaliums dar; da die erstere 68360c ausmacht, so wird also die Wärmetönung bei der Bildung von Cyankalium in wässriger Lösung

$$(K, Cy, Aq) = 62340^c.$$

Für die Lösungswärme des Cyankaliums fanden wir erner — 3010c, und zieht man dieselbe von dem vorhergehenden Werthe ab, so folgt die Bildungswärme des Cyankaliums

$$(K, Cy) = 65350^c.$$

Dieser Werth gilt selbstverständlich nur für die Bildung des rystallisirten Körpers aus Metall und Cyan; um die Wärmetönung u erhalten, welche der Bildung aus den Elementen, Kalium, Kohlenstoff und Stickstoff entspricht, muss man die Bildungswärme des Cyans

$$(C, N) = -32850^c$$

uaddiren, und man findet dann

$$(K, C, N) = 32500^c$$

ür die Bildung von einem Molecül Cyankalium aus den Elementen.

2) Silbercyanür.

Wenn Cyankalium mit Silbernitrat in wässriger Lösung ersetzt wird, und von letzterem ein Molecül auf zwei Molecüle es ersteren zugegen ist, so bildet sich bekanntlich eine Lösung on Kalium-Silbercyanür, KCy_2Ag; wird dagegen die entandene Lösung noch mit einem Molecül Silbernitrat versetzt, o schlägt sich alles Silber als Cyansilber nieder. Die Wärmeönungen dieser beiden Reactionen wurden durch die folgenden 'ersuche gemessen. Die benutzten Lösungen hatten die Zuammensetzung

$$AgNO_3 + 200H_2O$$
$$KCy + 100H_2O;$$

tztere war selbstverständlich aus reinem, aus Cyanwasserstoff und lkoholischer Kalilauge dargestelltem Cyankalium bereitet.

Für die erste Reaction wurde $\frac{1}{8}$ Mol. $AgNO_3$ und $\frac{1}{4}$ Mol. KCy für jeden Versuch benutzt; die Wassermenge jeder Lösung betrug also 450 Grm.; die Cyankaliumlösung befand sich im unteren Behälter des Mischungscalorimeters. Wenn nun a und b die Wärmemenge des oberen und des unteren Behälters des Calorimeters bezeichnen, p den Wasserwerth des letzteren (8 Grm.), so wird die Wärmetönung für ein Molecül $AgNO_3$

$$R = s[(t_c - t_a)a + (t_c - t_b)(b + p)],$$

wenn $\frac{1}{s}$ den Bruchtheil eines Molecüls $AgNO_3$ bezeichnet, also ist hier s gleich acht zu setzen.

Zur Untersuchung der zweiten Reaction wurde $\frac{1}{12}$ Molecül der in der ersten Reaction entstandenen Lösung,

$$KCy_2Ag + 400H_2O,$$

mit $\frac{1}{12}$ Molecül der genannten Silbernitratlösung versetzt; letztere war wie vorher im oberen Behälter des Calorimeters enthalten. Die Formel für die Berechnung ist dieselbe wie vorher, indem hier für s, a und b resp. 12, 300 und 600 gesetzt wird.

No.	a	$b+p$	t_a	t_b	t_c	$\frac{1}{s}$	R
				($AgNO^3Aq$, $2KCyAg$)			
2431	450	458	18,725°	18,645°	23,260°	$\frac{1}{8}$	33235
2432			18,787	18,676	23,300		33174
				($AgCy^2KAq$, $AgNO^3Aq$)			
2433	300	608	19,105	18,633	20,640	$\frac{1}{12}$	20169
2434			18,985	18,655	20,625		20274

Die erste Reaction giebt also 33205^c, die letzte 20221^c: die Summe der beiden Wärmemengen, 53426^c wird, die Wärmemenge bei der Reaction von zwei Molecülen $AgNO_3Aq$ auf zwei Molecüle KCyAq, wodurch zwei Molecüle präcipitirtes Silbercyanür und eine zwei Molecüle Kaliumnitrat enthaltende Lösung entstehen. Ferner giebt die Differenz der Wärme-

nengen der beiden Reactionen oder 12984^c diejenige, welche eintreten wird, wenn zwei Molecüle Ag Cy in zwei Molecülen K Cy Aq gelöst werden. Die beiden Reactionen lassen sich nämlich folgender Weise zergliedern:

$$33205^c = (Ag\,N\,O^3\,Aq\,,K\,Cy\,Aq) + (Ag\,Cy\,,K\,Cy\,Aq)$$
$$20221 = (Ag\,N\,O^3\,Aq\,,K\,Cy\,Aq) - (Ag\,Cy\,,K\,Cy\,Aq),$$

und durch Addition oder Subtraction der beiden Gleichungen erhält man respective

$$53426^c = 2\,(Ag\,N\,O^3\,Aq\,,K\,Cy\,Aq)$$
$$12984 = 2\,(Ag\,Cy\,,K\,Cy\,Aq).$$

Aus der ersten der beiden letzten Gleichungen folgt die Bildungswärme des Cyansilbers in folgender Weise

$$53426^c = \begin{cases} -\,(Ag^2\,,O\,,N^2\,O^5\,Aq) & -\ 16780^c \\ -\,(K^2\,,Cy^2\,,Aq) & -\ 124680 \\ +\,(K^2\,,O\,,N^2\,O^5\,Aq) & +\ 192100 \\ +\,(Ag^2\,,Cy^2) & +\ \ x \end{cases}$$

folglich wird

$$x = (Ag^2\,,Cy^2) = 2786^c.$$

Ebenfalls lässt sich die Wärmetönung bei der Reaction von Silberoxydul auf Cyanwasserstoffsäure aus derselben Gleichung berechnen; man hat nämlich

$$53426^c = \begin{cases} -\,(Ag^2\,O\,,N^2\,O^5\,Aq) & -\ 10880^c \\ -\,(K^2\,O\,Aq\,,H^2\,Cy^2\,Aq) & -\ \ 5540 \\ +\,(K^2\,O\,Aq\,,N^2\,O^5\,Aq) & +\ 27540 \\ +\,(Ag^2\,O\,,H^2\,Cy^2\,Aq) & +\ \ x \end{cases}$$

und man findet dann

$$x = (Ag^2\,O\,,2\,H\,Cy\,Aq) = 42306^c.$$

Die Bildung von Cyansilber durch Reaction von Silberoxydul auf wässrige Cyanwasserstoffsäure giebt also eine Wärmemenge (42306^c), die derjenigen der Bildung von Chlorsilber aus Silberoxydul und wässriger Chlorwasserstoffsäure (42580^c) fast gleich ist. Man könnte also zu der Annahme geneigt sein, eine starke Affinität zwischen Silber und Cyan anzunehmen. Dass eine

solche aber nicht vorhanden ist, zeigt die oben gefundene Bildungswärme des Cyansilbers (2786^c für 2 Ag Cy). Die starke Wärmetönung der Reaction zwischen Silberoxydul und Cyanwasserstoffsäure entspringt aus der relativ geringen Bildungswärme des Cyanwasserstoffs.

Die numerischen Resultate der Untersuchung sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Reaction.	Wärmetönung.
(Ag, C, N)	— 31410^c
(Ag^2, Cy^2)	+ 2790
(Ag^2, Cy^2, 2 K Cy Aq)	+ 15780
($Ag^2 Cy^2$, 2 K Cy Aq)	+ 12980
($Ag^2 O$, 2 H Cy)	+ 54510
($Ag^2 O$, 2 H Cy Aq)	+ 42310

3) Quecksilbercyanid.

Die Bildung des Quecksilbercyanids, $Hg Cy_2$, wurde in ähnlicher Weise untersucht, wie diejenige des Silbercyanürs. Erstens wurde eine Lösung von Quecksilberchlorid durch Cyankalium zu Kaliumquecksilbercyanid zersetzt; zweitens eine Lösung der letzteren Verbindung durch Quecksilberchloridlösung in Quecksilbercyanid umgesetzt; da der letzte Körper aber sich in Wasser löst, während Silbercyanür unlöslich ist, so musste auch die Lösungswärme des Quecksilbercyanids gemessen werden. Nun löst sich dasselbe nur langsam in Wasser, und wurde daher eine zwei Molecüle Cyankalium enthaltende Lösung als Auflösungsmittel benutzt, wodurch die Reaction schnell verläuft.

Die benutzten Flüssigkeiten hatten die folgende Zusammensetzung

$$Hg Cl_2 + 400 H_2 O$$
$$K_2 Cy_2 + 200 H_2 O;$$

zur Lösung von Quecksilbercyanid wurde jedoch eine Cyankaliumlösung von der halben Concentration benutzt. In der ersten

Versuchsgruppe wurde $\frac{1}{16}$ Mol. $HgCl_2$ und $\frac{1}{4}$ Mol. KCy als Lösungen vermischt, in der zweiten dagegen $\frac{1}{24}$ Mol. $HgCy_4K_2$ mit $\frac{1}{24}$ Mol. $HgCl_2$ ebenfalls als Lösungen zusammengebracht. In der Seite 468 mitgetheilten Formel für die Berechnung ist also für s resp. $\frac{1}{16}$ und $\frac{1}{24}$ einzusetzen.

No.	a	$b+p$	t_a	t_b	t_c	s	R
			$(HgCl^2Aq, 4KCyAq)$				
2435	450	458	20,135°	19,978°	23,200°	$\frac{1}{16}$	45680c
2436			20,140	20,050	23,225		45478
			$(HgCy^4K^2Aq, HgCl^2Aq)$				
2437	300	608	18,535	18,404	19,455	$\frac{1}{24}$	21946
2438			18,595	18,429	19,495		22035

Die Wärmetönungen der beiden Reactionen betragen demnach 45579c und 21990c, wir wollen dieselbe durch R_1 und R_2 bezeichnen, und man findet dann zufolge der Seite 469 dargelegten Natur dieser beiden Reactionen

$$\tfrac{1}{2}(R_1 + R_2) = (HgCl^2Aq, 2KCyAq) = 33784^c$$
$$\tfrac{1}{2}(R_1 - R_2) = (HgCy^2Aq, 2KCyAq) = 11795.$$

Aus dem ersten dieser Werthe geht die Bildungswärme des Cyanquecksilbers in wässriger Lösung hervor, denn es ist

$$33784^c = \begin{cases} -(Hg, Cl^2Aq) & -\ 59860^c \\ -2(K, Cy, Aq) & -\ 124680 \\ +2(K, Cl, Aq) & +\ 202340 \\ +(Hg, Cy^2, Aq) & +\ x \end{cases}$$

folglich wird

$$x = (Hg, Cy^2, Aq) = 15984^c.$$

Ferner findet man die Reactionswärme beim Lösen von Quecksilberoxyd in Cyanwasserstoffsäure aus der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} 15984^c & (Hg, Cy^2, Aq) \\ 68360 & (H^2, O) \end{matrix}\right\} = \begin{cases} (Hg, O) & 30670^c \\ (H^2, Cy^2, Aq) & 22940 \\ (HgO, 2HCyAq) & x \end{cases}$$

welche für x den folgenden Werth giebt:

$$(HgO, 2HCy\,Aq) = 30734^c.$$

Die Wärmetönung, welche eine Lösung von Quecksilbercyanid in Cyankaliumlösung begleitet, wurde durch den folgenden Versuch bestimmt. In 900 Grm. Wasser wurde $\frac{1}{4}$ Molecül reines Cyankalium (16,25 Grm.) gelöst und„ nach Beobachtung der Temperatur, alsdann $\frac{1}{8}$ Molecül $HgCy_2$ oder 31,50 Grm. zugesetzt. Das Cyanquecksilber löst sich sehr schnell unter Wärmeentwicklung.

$(HgCy^2, 2KCy\,Aq)$

No.	$b+p$	t_b	t_c	s	R
2439	908	18,450°	19,666°	$\frac{1}{8}$	8830^c

Da nun

$$(HgCy^2, Aq) + (HgCy^2Aq, 2KCy\,Aq) = (HgCy^2, 2KCy\,Aq).$$

so wird demnach die Lösungswärme des Quecksilbercyanids

$$(HgCy^2, Aq) = 8830^c - 11795^c = -2965^c,$$

und man findet dann für die Bildungswärme des krystallisirten Quecksilbercyanids

$$(Hg, Cy^2) = 15984^c + 2965^c = 18949^c.$$

Die Untersuchung über Quecksilbercyanid hat also zu den folgenden Werthen geführt.

Reaction.	Wärmetönung.	Erklärungen.
(Hg, C^2, N^2)	-46750^c	Product $HgCy_2$
(Hg, Cy^2)	$+18950$	
(Hg, Cy^2, Aq)	$+15980$	
$(HgCy^2, Aq)$	-2970	Lösungswärme
$(Hg, Cy^2, 2KCy\,Aq)$	$+27780$	
$(HgCy^2, 2KCy\,Aq)$	$+8830$	
$(HgCy^2Aq, 2KCy\,Aq)$	$+11800$	
$(HgO, 2HCy)$	$+45910$	Product: $HgCy_2$ u. H_2O
$(HgO, 2HCy\,Aq)$	$+30740$	„ $HgCy_2Aq$.

4) Kadmiumcyanid.

Die Untersuchung über das Verhalten des Kadmiums zum Cyan wurde in ähnlicher Weise, wie die vorhergehenden über die Silber- und Quecksilberverbindungen durchgeführt. Eine Lösung von Kadmiumsulfat wurde mit vier Molecülen Cyankaliumlösung versetzt, und die Wärmetönung gemessen; das Product wird eine Lösung von $K_2 Cd Cy_4$. Diese wurde dann mit einem weiteren Molecül Kadmiumsulfat versetzt, wodurch sie in $2 Cd Cy_2$ übergeht; auch durch diese Reaction entsteht kein Niederschlag, die Lösung bleibt klar, aber die Wärmeentwicklung zeigt eine Reaction an. Die Flüssigkeiten hatten in diesen Versuchen dieselbe Concentration wie in den vorhergehenden, nämlich

$$Cd S O_4 + 400 H_2 O$$
$$K Cy + 100 H_2 O.$$

Für die erste Reaction kamen $\frac{1}{16}$ Molecül, in der zweiten $\frac{1}{24}$ Molecül $Cd S O_4 Aq$ zur Verwendung, ganz wie in den vorhergehenden Versuchen; auch sind die Bezeichnungen der folgenden Tabellen, sowie die Berechnungsformel dieselbe, wie vorher.

No.	a	$b+p$	t_a	t_b	t_c	$\frac{1}{s}$	R
			$(Cd S O^4 Aq, 4 K Cy Aq)$				
2440	450	458	18,915°	18,720°	20,605°	$\frac{1}{16}$	25981c
2441			18,847	18,760	20,600		26106
			$(Cd Cy^4 K^2 Aq, Cd S O^4 Aq)$				
2442	300	608	19,010	18,805	19,080	$\frac{1}{24}$	4516
2443			19,061	18,855	19,125		4401

Die Mittelwerthe, welche wir mit R_1 und R_2 bezeichnen, sind 26043c und 4459c. Wie oben entwickelt, haben wir dann

$$\tfrac{1}{2}(R_1 + R_2) = (Cd S O^4 Aq, 2 K Cy Aq) = 15251^c$$
$$\tfrac{1}{2}(R_1 - R_2) = (Cd Cy^2 Aq, 2 K Cy Aq. = 10792,$$

und aus dem ersten Werthe folgt die Bildungswärme des Kadmiumcyanids in wässriger Lösung:

$$15250^c = \begin{cases} -(Cd, O, SO^3 Aq) & -\ 89880^c \\ -2(K, Cy, Aq) & -\ 124680 \\ +(K^2, O, SO^3 Aq) & +\ 195850 \\ +(Cd, Cy^2, Aq) & +\ x \end{cases}$$

Man findet dann

$$x = (Cd, Cy^2, Aq) = 33960^c.$$

Ebenso findet man

$$\left.\begin{matrix} 33960^c \\ 68360 \end{matrix}\right| \left.\begin{matrix} (Cd, Cy^2, Aq) \\ (H^2, O) \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} (Cd, O, H^2O) \\ (H^2, Cy^2, Aq) \\ (CdO^2H^2, 2HCy\,Aq) \end{matrix}\right| \begin{matrix} 65680^c \\ 22940 \\ x \end{matrix}$$

und folglich wird x oder die Wärmemenge bei der Lösung von Kadmiumoxydhydrat in Cyanwasserstoffsäure

$$(CdO^2H^2, 2HCy\,Aq) = 13700^c.$$

Für Kadmiumcyanid ergeben sich also die folgenden Werthe:

Reaction.	Wärmetönung.	
(Cd, Cy^2, Aq)	33960^c	
$(Cd, Cy^2, 2KCy\,Aq)$	44750	
$(CdCy^2Aq, 2KCy\,Aq)$	10790	24490^c
$(CdO^2H^2, 2HCy\,Aq)$	13700	

5) Zinkcyanid.

Dieselbe Untersuchung, wie die oben besprochene, wurde auch über die Bildung von Zinkcyanid durchgeführt. Die Concentration der Flüssigkeit war wie dort

$$ZnSO_4 + 400H_2O$$
$$KCy + 100H_2O,$$

und ebenso sind die benutzten Quantitäten, Bezeichnungen u. s. w. ganz wie vorher.

No.	a	$b+p$	t_a	t_b	t_c	s	R
			$(Zn\,SO^4\,Aq\,,\,4\,K\,Cy\,Aq)$				
2444	450	458	18,975°	18,772°	20,755°	$\frac{1}{16}$	27348°
2445			18,995	18,840	20,794		27271
			$(Zn\,Cy^4\,K^2\,Aq\,,\,Zn\,SO^4\,Aq)$				
2446	300	608	19,045	18,800	19,325	$\frac{1}{32}$	9677
2447			19,135	18,865	19,395		9607

Aus den Mittelwerthen $R_1 = 27310^c$ und $R_2 = 9642^c$, findet man wie vorher

$$\tfrac{1}{2}(R_1 + R_2) = (Zn\,SO^4\,Aq\,,\,2\,K\,Cy\,Aq) \quad = 18476^c$$
$$\tfrac{1}{2}(R_1 - R_2) = (Zn\,Cy^2\,.\,x\,H^2O\,,\,2\,K\,Cy\,Aq) = \quad 8834.$$

In den Versuchen No. 2446—47, in welchen eine Lösung von Kaliumzinkcyanid durch Zinksulfat zersetzt wird, und in welchen die Bestandtheile in äquivalenten Mengen zugegen sind, sodass sich Zinkcyanid und Kaliumsulfat bildet, entsteht ein Niederschlag von Zinkcyanid; ein Theil desselben hält sich aber gelöst, sodass die beobachtete Wärmetönung 9642° etwas zu niedrig sein wird. In derselben Weise wie vorher werden die anderen Werthe berechnet; dieselben sind unten zusammengestellt.

Reaction.	Wärmetönung.
$(Zn\,,\,Cy^2\,,\,x\,H^2O)$	$53400^c + x$
$(Zn\,,\,Cy^2\,,\,2\,K\,Cy\,Aq)$	62230
$(Zn\,Cy^2\,.\,x\,H^2O\,,\,2\,K\,Cy\,Aq)$	$8830 - x$
$(Zn\,O^2\,H^2\,,\,2\,H\,Cy\,Aq)$	$16140 + x$ } 24970^c.

Das x bedeutet eine kleine positive Grösse, um welche die Werthe, wegen der nicht vollständigen Unlöslichkeit des Zinkcyanids, zu hoch oder zu niedrig ausgefallen sind.

6) Rückblick auf die Resultate.

Die Bildungswärme der Cyanmetalle ist, mit derjenigen anderer Verbindungen der Metalle verglichen, nur gering. Sie nähert sich am meisten derjenigen der Schwefelmetalle, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht.

R	(R, Cy^2)	(R, Cy^2, Aq)	(R, S)	$(R, S, Aq$
Ag^2	2790^c	—	5340^c	—
Hg	18950	15980^c	16890	—
Cd	—	33960	34360	—
Zn	53400	—	41580	—
K^2	130700	124680	—	113300

Dagegen liegt die Bildungswärme der Cyanverbindungen meistens weit unter derjenigen der Oxyde und Haloidverbindungen der Metalle.

Während die Reaction zwischen einer Kalilösung und einer Lösung von Cyanwasserstoff eine nur geringe Wärmentwicklung hervorbringt (5540^c für $2KOHAq$), ist die Reaction zwischen Cyanwasserstoffsäure und den Oxyden der schweren Metalle, besonders Queksilber und Silber, weit kräftiger. Hier tritt dann auch eine wirkliche Neutralisation des Oxydes auf, während Kalihydrat durch Cyanwasserstoffsäure nicht neutralisirt wird. Chlorwasserstoffsäure und Cyanwasserstoffsäure geben mit Silberoxydul fast dieselbe Reactionswärme (42380^c und 42310^c). Quecksilberoxyd zeigte eine Reactionswärme, die sogar grösser für Cyan- als für Chlorwasserstoffsäure ist (30740^c gegen 18920^c für gelöste Producte, 33710^c gegen 22220^c für ungelöste Producte).

Cyankalium zersetzt die Salzlösungen der schweren Metalle mit Wärmeentwicklung, selbst wenn sich kein Niederschlag bildet; so fanden wir

Reaction.	Ungelöstes Product	Gelöstes Product
($Ag^2N^2O^6$ Aq, 2 K Cy Aq)	53430^c	—
(Hg Cl^2 Aq, 2 K Cy Aq)	36750	33780^c
(Cd SO^4 Aq, 2 K Cy Aq)	—	15250
(Zn SO^4 Aq, 2 K Cy Aq)	18476	—

Diese Wärmetönung der Reaction zweier Salzlösungen ohne Bildung eines Niederschlages erinnert an die Wärmetönung der Reaction zwischen Lösungen von salpetersaurem Quecksilberoxyd und Chlorkalium, 32970^c (vergl. Seite 373); eine solche Wärmetönung tritt stets auf, wenn Lösungen zweier Salze gemischt werden und die Differenz der Neutralisationswärme der beiden Säuren sich mit der Natur der Basis ändert; bleibt dagegen die Differenz constant, so findet „Thermoneutralität" statt, d. h. die Mischung der Flüssigkeiten bringt keine Wärmetönung hervor.

Mit der Bildung von Cyanmetall ist die Wirkung des Cyankaliums auf Metall bei weitem nicht beendet; bekanntlich lösen sich die meisten Cyanmetalle in Cyankalium, und es bilden sich dadurch Doppeltcyanide unter recht beträchtlicher Wärmeentwicklung, deren Grösse aus der folgenden Tabelle hervorgeht.

R	(R Cy^2, 2 K Cy Aq)	(R Cy^2 Aq, 2 K Cy Aq)
Ag^2	12980^c	—
Hg	8830	11800^c
Cd	—	10790
Zn	8830	—

Die Wärmeentwicklung wird selbstverständlich um die Präcipitationswärme des Cyanids grösser, wenn dasselbe als wässrige Lösung, als wenn es als starrer Körper reagirt.

Die Bildung der Verbindung RCy_4K_2 in wässriger Lösung aus Metall, Cyan und Cyankalium würde folgende Wärmeentwicklung zeigen:

war es bis jetzt schwer zu entscheiden, ob die ganze durch den chemischen Process entwickelte Energie oder nur ein Theil derselben als Ekletricität auftritt. Es fehlten nämlich hinlänglich genaue Messungen der den fraglichen chemischen Processen entsprechenden Wärmetönungen; doch hoffe ich, dass meine jetzt publicirten thermochemischen Untersuchungen über die Metalle die Lücke ausgefüllt haben. Der Zweck der vorliegenden Abhandlung ist nun, das Material so zurecht zu legen und zu ergänzen, dass eine Entscheidung dieser Frage erleichtert wird.

Damit die chemische Energie einer bestimmten galvanischen Combination vollständig als strömende Elektricität auftreten kann, muss jedenfalls die folgende Bedingung erfüllt sein: In der galvanischen Combination darf, wenn der Kreis offen ist, keine chemische Reaction stattfinden können. Erst wenn der Kreis geschlossen wird, treten gleichzeitig die chemische Reaction und der elektrische Strom als gegenseitige Ursache und Wirkung in Thätigkeit.

Die gewöhnlich benutzten Combinationen gestatten diese Bedingung zu erfüllen, obgleich man oft nur mit Schwierigkeiten der chemischen Reaction in der offenen Combination völlig entgehen kann. Einige Beispiele werden genügen, um die Sachlage zu erklären.

In der Gasbatterie mit Sauerstoff und Wasserstoff ist die Anordnung die folgende:

Wasserstoff
Platin Schwefelsäure
Sauerstoff.

Die beiden Körper, welche auf einander chemisch reagiren können, Sauerstoff und Wasserstoff, sind durch Platin und Schwefelsäure, die gegenüber den beiden erstgenannten Körpern inactiv sind, vollständig getrennt.

Die Daniell'sche Combination zeigt eine ähnliche Reihenfolge ihrer vier Elemente, nämlich:

Zink
Kupfer Schwefelsäure
Kupfersulfat.

Zink reagirt bekanntlich nicht auf verdünnte Schwefelsäure, wenn das Metall rein ist, und in der That verhindert man die Reaction des unreinen Zinks durch Amalgamation. Dagegen würde Zink auf Kupfersulfatlösung reagiren können, ist aber von derselben einerseits durch Kupfer, andererseits durch Schwefelsäurelösung getrennt, und diese beiden Körper sind den beiden anderen gegenüber inactiv.

In der Bunsen'schen Combination haben wir ein ferneres Beispiel:

Zink

Kohle Schwefelsäure

Salpetersäure.

Auch hier sind die beiden Körper, Zink und Salpetersäure, die auf einander reagiren können, durch die inactiven Körper, Kohle und Schwefelsäure, getrennt.

Noch deutlicher tritt die Erfüllung der besprochenen Bedingung in der von mir [1]) beschriebenen Combination:

Kupfer

Kohle Schwefelsäure

Salpetersäure.

hervor; denn in dieser ist jede chemische Reaction zwischen den sich berührenden Körpern unmöglich, da das Kupfer in einem Falle die verdünnte Schwefelsäure zu zersetzen vermag. Sobald aber der Kreis geschlossen wird, reagiren die beiden, durch inactive Glieder getrennten Körper, Kupfer und Salpetersäure, mit voller Stärke aufeinander.

Wenn es überhaupt Combinationen giebt, durch welche die ganze entbundene chemische Energie als strömende Elektricität auftreten kann, so ist zu erwarten, dass die besprochenen oder ähnliche Combinationen diese Forderung erfüllen. Während bei den allgemeinen chemischen Reactionen eine innige Berührung der reagirenden Körper erforderlich ist, werden in den galvanischen Apparaten dieselben Körper von einander getrennt, einerseits durch einen direkt

[1]) Thomsen, Pogg. Ann. 111. p. 192. 1860.

leitenden, andererseits durch einen elektrolytisch leitenden Körper.

Die Untersuchung zerfällt in drei Haupttheile, nämlich:

1) Messung der totalen, durch den elektrischen Strom einer bestimmten galvanischen Combination entwickelten Wärmemenge;

2) Messung der relativen elektromotorischen Kraft verschiedener Combinationen;

3) Messung der chemischen Wärmeentwicklung, welche den einzelnen Combinationen entspricht.

Die dritte Aufgabe ist durch die Resultate meiner thermochemischen Untersuchungen über die Metalle gelöst; zur Beantwortung der zweiten Aufgabe liegen schon viele Untersuchungen vor, und ich werde mich deshalb auf einige ergänzende Untersuchungen beschränken. Dagegen fordert die erste Aufgabe eine besondere experimentelle Untersuchung, wenn auch in dieser Richtung schon einige Daten vorliegen.

A. Messung der totalen, im Kreise des Daniell'schen Elementes durch den elektrischen Strom hervortretenden Wärmeentwicklung.

Schon vor vielen Jahren habe ich die Lösung dieser Aufgabe versucht; im Jahre 1856 wurden die Resultate meiner Untersuchung der Naturforscherversammlung in Christiania mitgetheilt, und sind sie später im Jahre 1858 in den Schriften der Gesellschaft der Wissenschaften zu Kopenhagen (5) 5. p. 153 publicirt worden. Etwa zehn Jahre später wurde eine ähnliche Untersuchung von Raoult[1]) durchgeführt, welche ebenso wie die meinige die Wahrscheinlichkeit der vollständigen Ueberführung der chemischen Energie in strömende Elektricität darlegte.

Da aber meine vor vielen Jahren angestellte Untersuchung mit weniger vollkommenen Apparaten, als die mir jetzt zu Gebote stehenden, und unter weniger günstigen Umständen ausgeführt war, da ferner die Untersuchung Raoult's mit dem Quecksilbercalorimeter angestellt ist und deshalb nicht auf grosse Genauigkeit Anspruch machen kann, so schien es mir wünschenswerth, die

[1]) Raoult, Ann. de chim. et de phys. (4) 4. p. 392.

Untersuchung mit meinen jetzigen vollkommeneren Calorimetern und Messapparaten zu wiederholen.

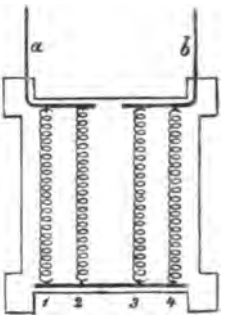
Die Untersuchung erfordert nun eine Bestimmung der folgenden Einzelwerthe:

a. Messung der Wärme, welche durch einen galvanischen Strom von willkürlicher Intensität in einem willkürlichen Widerstande in der Zeiteinheit entwickelt wird.

b. Messung der benutzten Stromintensität in absoluten Einheiten.

c. Messung der elektromotorischen Kraft des Daniell'schen Elementes, auf die benutzte Stromintensität und den benutzten Widerstand bezogen.

Diese dreifache Untersuchung wurde in der folgenden Weise durchgeführt.



a. Messung der galvanischen Wärmeentwicklung. Das Calorimeter war ein Platincylinder von 1000 Cubikcentimeter Inhalt, der mit 900 Gramm Wasser gefüllt wurde. In das Wasser des Calorimeters tauchte, an einer dünnen Ebonitplatte befestigt, ein System von vier Spiralen von Platindraht, die zusammen eine Drahtlänge von etwa 4,5 Meter und ein Gewicht von 20 Gramm hatten. Sie waren so mit einander verbunden, wie in der beistehenden Figur angedeutet ist, sodass der von *a* kommende Strom erst gleichzeitig die beiden Spiralen 1 und 2, dann ebenfalls gleichzeitig 3 und 4 durchfliesst, um bei *b* aus dem Calorimeter auszutreten. Der Widerstand sämmtlicher vier Spiralen wird durch diese Vorrichtung etwa derjenigen einer einzelnen derselben gleich, während die Oberfläche, durch welche die Wärme ans Wasser abzugeben ist, ungefähr die vierfache derjenigen einer einzelnen Spirale wird.

Die etwaige Aenderung des Widerstandes im Drahte durch die von dem galvanischen Strome erzeugte Wärme wird durch diese Aenderung auf ein Minimum reducirt. Das Platingefäss war wie gewöhnlich bei meinen Untersuchungen von einem doppelten Cylinder von Messingblech umgeben und mit einem ganz dünnen Pappdeckel versehen. Durch eine besondere, Band I,

Seite 22 beschrieben, Heizvorrichtung kann die Temperatur meines Arbeitslocals stundenlang constant gehalten werden, sodass die Temperatur desselben kaum um $\frac{1}{10}$ Grad variirt. Das Calorimeter war wie gewöhnlich mit einer Rührvorrichtung versehen, welche durch eine kleine elektromagnetische Maschine in Bewegung gehalten wurde.

Bussole. Zur Controle für die Stromstärke wurde eine Oertling'sche Sinusbussole benutzt, welche halbe Minuten abzulesen erlaubte. Um den Zweigstrom der Bussole dem Hauptstrome so nahe wie möglich proportional zu erhalten, wurde ein etwa $3\frac{1}{2}$ Meter langer, 4 Millimeter dicker Kupferdraht in die Hauptleitung eingeschaltet und die Enden desselben mit der Drahtleitung der Bussole verbunden. Da in dem vier Millimeter dicken Drahte selbst bei starken Strömen nur eine ganz verschwindende Temperaturerhöhung eintritt, wird auch der Zweigstrom dem Hauptstrome sehr nahe proportional (siehe unten). Bei den Versuchen wurde eine Stromstärke von sin 40° benutzt. Der Strom ging vor dem Beginn des Versuches durch eine ausserhalb des Calorimeters befindliche Platinspirale, welche denselben Widerstand wie diejenige des Calorimeters hatte, wodurch es möglich wurde, den Strom vor dem Beginn des Versuches auf sin 40° zu bringen und später durch eine einfache Umschaltung den Strom durch das Calorimeter zu senden. Während der Dauer der Versuche wurde die Stromstärke durch einen Regulator genau constant erhalten.

Das Detail der Versuche ist in der folgenden Tabelle enthalten, und zwar bezeichnet:

T die Temperatur der Luft;

t_a diejenige des Calorimeters beim Anfange des Versuchs;

t_n diejenige n Minuten nach dem Beginne des Versuchs. Die erste derselben ist die bei der Unterbrechung des Stromes beobachtete Temperatur: aus den beiden folgenden berechnet man:

t_b oder die wahre Temperatur beim Abschluss der Erwärmung;

v' die Temperaturerhöhung des Calorimeters durch den Strom während des Versuches;

n die Dauer der Erwärmung in Minuten;
ν die Erwärmung des Calorimeters in der Minute bei einer Stromstärke von sin 40°.

Tabelle 1.

Wärmeentwicklung des elektrischen Stromes.

T	18,4°	18,2°	18,1°	18,1°
t_a	16,912	17,055	17,040	16,412
	t_{17} 19,860	t_{13} 19,325	t_{13} 19,300	t_{20} 19,885
	t_{21} 850	t_{18} 310	t_{15} 300	t_{24} 875
	t_{27} 805	t_{24} 280	t_{21} 265	t_{30} 830
t_b	19,879	19,337	19,313	19,904
ν'	2,967	2,282	2,273	3,492
n	17 Min.	13 Min.	13 Min.	20 Min.
ν	0,1745	0,1755	0,1749	0,1746

Für die Erwärmung des Calorimeters in der Minute bei der Stromstärke von sin 40° ergiebt sich demnach als Mittelwerth der vier Messungen:

$$\nu = 0{,}1749^0.$$

Da das Calorimeter mit 900 Gramm Wasser beschickt war, und da die übrigen Theile des Calorimeters einer Wassermenge von 14,7 Gramm entsprechen, so wird die Wärmeentwicklung des elektrischen Stromes für den benutzten Widerstand und für eine Stromstärke von 1 in der Minute:

$$C = \frac{\nu}{(\sin 40^0)^2} \cdot 914{,}7 = 387{,}2 \text{ Wärmeeinheiten};$$

d. h. gleich der Erwärmung von 387,2 Gramm Wasser um 1° C.

b. Messung der Stromeinheit in absoluten Einheiten. Um die absolute Grösse der benutzten Stromeinheit zu finden, wurde die durch den Strom bei der Intensität von sin 40° in der Minute entwickelte Knallgasmenge gemessen. Ebenso wie in den vorhergehenden Versuchen wurde die Intensität des Stromes während des Versuches durch einen Regulator genau auf sin 40°

gehalten. In jedem Versuche wurden etwa 200 Cubikcentimeter entwickelt. Um möglichen Unregelmässigkeiten zu entgehen, wurde der durch das Voltameter gehende Strom während der ganzen Versuchsreihe nicht unterbrochen; die Entwicklung war demnach eine permanente, und von Zeit zu Zeit wurde das Gas in Messapparaten aufgefangen.

Das Detail der Versuche ist in der folgenden Tabelle enthalten, und zwar bezeichnet:

- s die Dauer der Gasentwicklung in Secunden;
- t die Temperatur des Gases;
- B den Luftdruck;
- v das unmittelbar beobachtete Volumen in Cubikcentimetern;
- v_0 das in der Secunde entwickelte Volumen von trockenem Gas, auf 0^0 und 760 Millimeter Druck reducirt und bei der Stromstärke 1.

Der letztere Werth wird bekanntlich nach der Formel:

$$v_0 = \frac{B-b}{760} \cdot \frac{1}{1+at} \cdot \frac{v}{s} \cdot \frac{1}{(\sin 40^0)^2}$$

berechnet, in welcher b die Spannung des Wasserdampfes bei der Temperatur t, und a den Ausdehnungscoëfficienten der Luft bezeichnet.

Tabelle 2.

Absolute Grösse der galvanischen Stromeinheit.

s	t	B	v	v_0
Sec.			Cubikcent.	Cubikcent.
387	18,8	755,7	201,0	0,7356
387	18,8	755,7	201,1	0,7360
387	18,8	755,7	200,8	0,7349
387	18,8	755,7	201,0	0,7357
387	18,8	755,7	201,1	0,7360

In der Secunde entwickelt demnach die Einheit der Stromstärke 0,73564, in der Minute 44,138 Centimeter trockenes Knall-

gas bei 0° und 760 Millimeter Druck; als Stromeinheit ist demnach:

$$V = 44{,}138 \text{ Cubikcentimeter pr. Minute}$$

zu setzen. Ich benutzte die Gelegenheit, zu untersuchen, inwiefern der durch die Sinusbussole abgeleitete Strom dem Hauptstrome proportional sei, und bestimmte die Knallgasmenge eines Stromes von sin 60°. Wird aus dieser Grösse diejenige für die Einheit der Stromstärke berechnet, so erhält man den Werth von 44,382 Cubikcentimeter in der Minute; d. h. einen etwa ½ Proc. höheren Werth. Da die Wärmeentwicklung bei 60° etwa 1,8 mal so stark ist, wie bei 40°, so ist eine Abweichung von ½ Proc. nicht bedeutend, aber es ist natürlicherweise zweckmässig, die Zersetzung im Voltameter bei derselben Stromstärke zu messen, welche für die Wärmeentwicklung im Calorimeter benutzt wird, d. h. bei sin 40°.

c. Elektromotorische Kraft des Daniell'schen Elements. Die ekletromotorische Kraft wurde nach der Ohm'schen Methode gemessen; es ist nämlich durchaus nothwendig, dieselbe für das Element in voller Thätigkeit zu messen, um den vollen Einfluss der chemischen Reactionen zu erhalten. Zwei verschiedene Apparate wurden benutzt; der eine Apparat hatte Elemente von rechteckiger Form, eine innere Kupferplatte von etwa 580 Quadratcentimeter wirksamer Oberfläche, und zwei Zinkplatten mit zusammen 640 Quadratcentimeter wirksamer Oberfläche (die äussere Fläche nicht einbegriffen); der andere Apparat hatte Elemente mit kreisförmigen Behältern, eine innere Zinkplatte mit 170 Quadratcentimeter Oberfläche und einen äusseren Kupfercylinder mit 350 Quadratcentimeter wirksamer Oberfläche. Die benutzte Säure war im ersten Falle $H_2SO_4 + 200\,H_2O$, im zweiten $H_2SO_4 + 100\,H_2O$; sie enthielt demnach für einen Theil Schwefelsäurehydrat beziehungsweise etwa 36 und 18 Theile Wasser. Die Kupfersulfatlösung war concentrirt, und die Temperatur der Flüssigkeiten etwa 18°.

Als Einheit des Widerstandes wurde die Spirale des Calorimeters benutzt, und zwar tauchte sie wie in den calorimetrischen Versuchen in Wasser von etwa 18° C. ein, d. h. sie hatte dieselbe Temperatur, wie bei den letztgenannten Versuchen. Die

zur Verbindung der Elemente mit der Spirale nöthigen Leitungsdrähte waren von bedeutender Dicke ($2\frac{1}{2}-2$ Millimeter Durchmesser), um einer bemerkbaren Aenderung des Widerstandes derselben bei der wechselnden Stromstärke zu entgehen. Da die Stromstärke des galvanischen Elements sich ununterbrochen ändert, wurden mehrere Ablesungen der Stromstärke ohne und mit eingeschaltetem Widerstande abwechselnd angestellt, und die Mittelwerthe berechnet, z. B.

s	s_1	s	s_1	$\frac{\sin s \,.\, \sin s_1}{\sin s - \sin s_1}$
27° 40′	11° 26′	27° 37′	11° 24′	0,3446
27 39	11 23			
27 35	11 23			
27 35				

Um die Abhandlung nicht mit zu vielen Zahlen zu beschweren, lasse ich in der folgenden Tabelle nur die berechneten Mittelwerthe für s und s_1 und die daraus berechnete elektromotorische Kraft folgen. Zur Erregung des Stromes wurden zwei Daniell'sche Elemente benutzt; die in der letzten Spalte enthaltene elektromotorische Kraft ist für ein Element berechnet.

Tabelle 3.

Elektromotorische Kraft des Daniell'schen Elements.

	s	s_1	$\frac{\sin s \,.\, \sin s_1}{\sin s - \sin s_1}$	E
Grössere Elemente	27° 37′	11° 24′	0,34458	0,1723
	27 18	11 22	0,34559	0,1728
	26 23	11 13,5	0,34642	0,1732
	26 6	11 9	0,34504	0,1725
	25 2	10 59	0,34657	0,1733
	24 57	10 56,5	0,34509	0,1725

	s	s_1	$\frac{\sin s \cdot \sin s_1}{\sin s - \sin s_1}$	E
Kleinere Elemente	35° 46′	12° 30,5′	0,34408	0,1720
	36 9	12 34,5	0,34508	0,1725
	36 9	12 32,5	0,34365	0,1718
	35 54	12 31	0,34380	0,1719
	32 54	12 10	0,34440	0,1722
	33 42	12 16,5	0,34467	0,1723
	34 4	12 18	0,34376	0,1719
	34 27	12 21	0,34420	0,1721

Als Mittelwerth der beiden Versuchsreihen folgt:

Zinkfläche	Kupferfläche.	Säurestärke	Elektr. Kraft
640^{qcm}	580^{qcm}	$H_2SO_4 + 200\,H_2O$	0,1728
170	350	$H_2SO_4 + 100\,H_2O$	0,1721

Die Temperatur der Flüssigkeiten war etwa 18° C. und die Kupfersulfatlösung annähernd concentrirt bei dieser Temperatur. Als Mittelwerth ergiebt sich die elektromotorische Kraft des Daniell'schen Elements zu 0,17245, auf die Stromeinheit der Bussole und auf den Widerstand der Calorimeterspirale bezogen.

Der erhaltene Werth kann aber nicht unmittelbar mit den unter *a* und *b* gefundenen combinirt werden, denn er bezieht sich auf den Widerstand der benutzten Einheit (die Platinspiralen) bei einer Stromstärke von etwa sin 12°, während die Wärmeentwicklung in den Platinspiralen bei sin 40° gemessen, d. h. auf den etwas grössern Widerstand bezogen ist, welchen die Spiralen bei stärkerer Stromstärke und der in Folge dessen etwas erhöhten Temperatur darbieten. Da man nun nicht gut bei höheren Stromstärken als sin 75° mit der Sinusbussole arbeiten kann, und da die Stromstärke nach Einschaltung des Widerstandes sin 40° betragen sollte, so würde eine Anzahl von 12 bis 15 grossen Daniell'schen Elementen erforderlich gewesen sein, und es schien mir demnach zweckmässiger, die Aenderung des

Widerstandes der Spiralen direkt zu messen. Zu diesem Zwecke wurden acht Bunsen'sche Elemente in der Art gefüllt, dass sie nach Einschaltung des Widerstandes eine Stromstärke von sin 40° gaben, während dieselbe ohne eingeschalteten Widerstand etwa sin 70° betrug. Die Zinkcylinder waren bei diesen Versuchen in Wasser getaucht, welches einige Procente Zinksulfat und nur etwa ein Procent Schwefelsäure enthielt; dadurch wurde ein hinlänglicher Widerstand in den Apparaten selbst erreicht, sodass der äussere Widerstand auf ein Minimum reducirt werden konnte. Der äussere Widerstand, d. h. derjenige der Leitungsdrähte, war sehr gering, da Drähte von grossem Querschnitt benutzt wurden, und eine Aenderung des Widerstandes bei verschiedener Stromstärke war demnach in den constanten Theilen des Apparates verschwindend klein.

Erst wurde die elektromotorische Kraft der Säule von acht Elementen, auf die Platinspiralen bezogen, bei 18° C. gemessen, wobei die Stromstärke nach Einschaltung der Spiralen etwa sin 40° betrug. Alsdann wurde die elektromotorische Kraft von je zwei Elementen gemessen, bei welchen Versuchen die Stromstärke nach Einschaltung der Spiralen etwa sin 16° betrug. Schliesslich wurde die Messung der elektromotorischen Kraft sämmtlicher acht Elemente wiederholt, um eine mögliche Aenderung zu beobachten. Das Resultat war folgendes:

	s	s_1	E	
8 Elemente . . .	76° 7′	42° 7′	2,1691	2,1681
	68 31	40 37	2,1671	
2 Elemente . . .	38 12	16 53	0,5476	2,1848
	33 13	15 50	0,5435	
	32 47	15 48	0,5477	
	40 40	17 17	0,5460	
8 Elemente . . .	64 9	39 29	2,1668	2,1661
	60 54	38 30	2,1654	

Die elektromotorische Kraft der acht Elemente bei der grösseren Stromstärke von etwa sin 40° gemessen, war demnach

zu Anfang und Schluss der Messungen 2,1681 und 2,1661; durchschnittlich 2,1671. Die Summe der elektromotorischen Kraft derselben Elemente, bei einer kleineren Stromstärke von etwa 16° und für jede zwei Elemente gemessen, betrug dagegen 2,1848. Das Verhältniss dieser beiden Grössen:

$$\frac{2{,}1848}{2{,}1671} = 1{,}0082$$

zeigt das Verhältniss des Widerstandes der Spiralen bei sin 40° und sin 16°.

Die für das Daniell'sche Element gefundene elektromotorische Kraft 0,17245 muss demnach durch 1,0082 dividirt werden, um auf den Widerstand bezogen zu sein, bei welchem die Wärmeentwicklung oben gemessen wurde. Die elektromotorische Kraft des Daniell'schen Elements wird demnach:

$$E = 0{,}17105.$$

Da der Widerstand des galvanischen Elements bei der Einheit der Stromstärke dem Werthe der elektromotorischen Kraft gleich wird, so bezeichnet 0,17105 ebenfalls den Widerstand in einem Daniell'schen Elemente, welches in der Minute die oben gefundene Quantität 44,138 Cubikcentimeter Knallgas entwickelt.

Die totale, durch den galvanischen Strom eines Daniell'schen Elements entwickelte Wärmemenge lässt sich aus den oben gefundenen drei Werthen berechnen. Erstens fanden wir:

$$C = 387{,}2^c,$$

d. h. in der Einheit des Widerstandes (in der calorimetrischen Platinspirale) entwickelt die Einheit der Stromstärke in der Minute 387,2 Wärmeeinheiten, oder eine Wärmemenge, die 387,2 Gramm Wasser um 1° C. zu erwärmen vermag. Ferner fanden wir:

$$E = 0{,}17105,$$

d. h. der totale Widerstand in einem Daniell'schen Element, welches die Einheit der Stromstärke giebt, ist 0,17105 mal derjenige, in welchem die Einheit der Stromstärke in der Minute 387,2° entwickelt. Das Product:

$$E.C = 0{,}17105 . 387{,}2^c$$

stellt demnach die totale Wärmemenge dar, welche durch den galvanischen Strom eines Daniell'schen Elements in allen Theilen desselben in der Minute entwickelt wird, wenn das Element die Einheit der Stromstärke giebt. Schliesslich fanden wir:

$$V = 44{,}138 \text{ Cubikcentimeter},$$

d. h. bei der benutzten Stromeinheit entwickelt ein galvanischer Strom in der Minute 44,138 Cubikcentimeter Knallgas bei 0° und 760 Millimeter Druck. Da ein Molecül oder 18 Gramm Wasser bei der Zersetzung 33515 Cubikcentimeter Knallgas giebt, so bezeichnet

$$T = \frac{33515}{44{,}138}$$

die Anzahl Minuten, in welchen bei der Einheit der Stromstärke ein Molecül Wasser zersetzt wird. In derselben Zeit wird aber die Einheit der Stromstärke, zufolge der Aequivalenz der chemischen Reactionen des galvanischen Stromes, auch ein Atom Kupfer aus einer Kupfersulfatlösung reduciren können. Da $E.C$ die totale, durch den galvanischen Strom bei der Stromeinheit im Daniell'schen Apparate in der Minute entwickelten Wärme ausdrückt, so wird $E.C.T$ die totale galvanische Wärmeentwicklung in der Zeit, in welcher ein Atom Kupfer reducirt wird:

$$E.C.T = 0{,}17105 . 387{,}2\,\text{c} . \frac{33515}{44{,}138} = 50292^{\text{c}};$$

d. h. die totale galvanische Wärmeentwicklung in allen Theilen des Daniell'schen Elements beträgt 50292 Wärmeeinheiten in der Zeit, in welcher ein Molecül Kupfersulfat ($CuSO_4$) zersetzt wird.

Der chemische Process im Daniell'schen Apparate besteht aus der Bildung von Zinksulfat und einer äquivalenten Zersetzung von Kupfersulfat in wässriger Lösung. Nach meinen Untersuchungen über die Bildungswärme der Sulfate beträgt die Wärmetönung bei der Bildung derselben aus Metall, Sauerstoff und stark verdünnter Schwefelsäure:

$$(Zn, O, SO^3 Aq) = 106090^{\text{c}}$$
$$(Cu, O, SO^3 Aq) = 55960^{\text{c}}.$$

Die Differenz dieser beiden Werthe giebt demnach die totale, durch den chemischen Process im Daniell'schen Elemente entwickelte Energie, oder:

$$(Zn, O, SO^3 Aq) - (Cu, O, SO^3 Aq) = 50130^c.$$

Dieser Werth fällt mit der oben als galvanische Wärmeentwicklung gefundenen Grösse von 50290^c so nahe zusammen (die Differenz beträgt nur 160 Wärmeeinheiten oder etwa drei pro Mille), dass man berechtigt ist, den folgenden Schluss zu ziehen:

In der geschlossenen Daniell'schen Kette wird die totale, durch den normalen chemischen Process entbundene Energie zur Bildung des elektrischen Stromes verwendet, und die galvanische Wärmeentwicklung in der Kette ist demnach der entbundenen chemischen Energie äquivalent.

In der Daniell'schen Kette stehen die chemische Reaction und die Stromentwicklung mit einander als gegenseitige Ursache und Wirkung in so direkter Verbindung, dass eine totale Umänderung der chemischen Energie in strömende Elektricität stattfindet. Kleine Abweichungen können in der der chemischen Energie entsprechenden Grösse 50130^c dadurch entstehen, dass die Concentration der benutzten Flüssigkeiten sich ändert, aber dadurch wird auch sicherlich die galvanische Wärmeentwicklung sich in ähnlicher Art ändern. Auch muss daran erinnert werden, dass jede chemische Reaction, welche in der offenen Kette stattfindet, ohne Einfluss auf den in der geschlossenen Kette erregbaren Strom wird und deshalb als unnütz verloren ist; ebenfalls können chemische Nebenwirkungen, die zwischen den ursprünglichen und den durch den Strom gebildeten Körpern stattfinden, den galvanischen Strom nicht verstärken, wohl aber schwächen.

B. Chemische Energie und elektromotorische Kraft verschiedener galvanischer Combinationen.

Die Frage, ob die bei dem Daniell'schen Element beobachtete Erscheinung, die vollständige Ueberführung der durch den chemischen Process entbundenen Energie in strömende Elektricität,

auch bei anderen galvanischen Combinationen eintritt, lässt sich durch eine Vergleichung der chemischen Energie verschiedener galvanischer Combinationen mit ihrer elektromotorischen Kraft entscheiden. In der folgenden Tabelle habe ich die chemische Energie einiger häufig vorkommender galvanischer Combinationen zusammengestellt; die einzelnen Werthe sind meinen thermochemischen Untersuchungen entlehnt.

Galvanische Combinationen	Chemische Reactionen derselben	Entsprechende Wärmetönung	Energie der Combination absolute	Energie der Combination auf diejenige des Danielle-schen Elements als Einheit bezogen
1. Zink, Schwefelsäure, Kupfersulfat, Kupfer	+ (Zn, O, SO^3 Aq)	+ 106 090^c	50130^c	1.[illegible]
	— (Cu, O, SO^3 Aq)	— 55 960		
2. Zink, Schwefelsäure, Kadmiumsulf., Kadmium	+ (Zn, O, SO^3 Aq)	+ 106 090	16210	0.3[illegible]
	— (Cd, O, SO^3 Aq)	— 89 880		
3. Zink, Chlorwasserstoffsäure, Chlorsilber, Silber	+ (Zn, Cl^2, Aq)	+ 112 840	54080	1.[illegible]
	— (Ag^2, Cl^2)	— 58 760		
4. Zink, Schwefelsäure, Salpetersäurehydrat, Kohle	+ (Zn, O, SO^3 Aq)	+ 106 090	96080	1.[illegible]
	— (N^2O^4, O, H^2O)	— 10 010[1])		

[1]) Der Werth 10010^c gilt für die Reaction, wenn die gebildete Untersalpetersäure von der Salpetersäure zurückgehalten wird, und demnach keine Gasentwicklung stattfindet.

Galvanische Combinationen	Chemische Reactionen derselben	Entsprechende Wärmetönung	Energie der Combination: absolute	Energie der Combination: auf diejenige des Daniell'schen Elements als Einheit bezogen
Zink Schwefelsäure Verdünnte Salpetersäure spec. Gew. 1,32 Kohle	$+ (Zn, O, SO^3 Aq)$ $-\frac{1}{3}(N^2O^3, O^3, 7H^2O)$	+ 106 090^c — 23 280	82810^c	1,65
Zink Schwefelsäure Chromsäure Kohle	$+ (Zn, O, SO^3 Aq)$ $-\frac{1}{3}(Cr^2O^3, O^3, Aq)$	+ 106 090 — 6 300	99790	1,99
Kupfer Schwefelsäure Salpetersäurehydrat Kohle	$+ (Cu, O, SO^3 Aq)$ $-(N^2O^4, O, H^2O)$	+ 55 960 — 10 010[1]	45950	0,92
Eisen Chlorwasserstoffsäure Eisenchlorid Kohle	$+ (Fe, Cl^2, Aq)$ $-(Fe^2Cl^4 Aq, Cl^2)$	+ 99 950 — 55 540	44410	0,89
Zink Schwefelsäure Platin	$+ (Zn, O, SO^3 Aq)$ $-(H^2, O)$	+ 106 090 — 68 360	37730	0,75

Die hier zusammengestellten Combinationen gehören alle, mit Ausnahme der letzten, zu den für die sogenannten constanten Apparate benutzten. Die erste ist die Daniell'sche Kette, die

[1]) Siehe Anmerkung auf Seite 494.

zweite die von Regnauld benutzte Zinkkadmiumkette, welche der Daniell'schen ganz analog, aber schwächer als diese ist; die dritte ist die Pincus'sche, für geringere Stromstärken stark benutzte Chlorsilberkette; die vierte und fünfte bilden die Bunsen'schen Elemente mit Salpetersäure von verschiedener Concentration; die sechste ist die Bunsen'sche Chromsäurekette; die siebente ist die von mir [1]) beschriebene Combination, in welcher das Zink der Bunsen'schen Kette durch Kupfer ersetzt ist, eine Combination, die in theoretischer Beziehung von Bedeutung ist, indem sie jede direkte chemische Wirkung zwischen den sich berührenden Körpern ausschliesst und demungeachtet für starke Ströme brauchbar ist; die achte ist die von Ponci beschriebene Eisen-Eisenchloridkette. Alle diese Ketten gehören zur Gruppe der constanten Ketten; dagegen bildet die neunte Combination (Zink, verdünnte Säure und Metall) die sogenannte inconstante Wollaston'sche oder Smee'sche Kette.

Ehe ich die chemische Energie dieser Combinationen mit der elektromotorischen Kraft derselben vergleiche, werde ich einige von mir angestellte Messungen der elektromotorischen Kraft dieser Combinationen mittheilen; die Messungen wurden mit denselben Apparaten, welche bei der vorhergehenden Untersuchung benutzt waren, durchgeführt, und zwar nach der Ohm'schen Methode. Die in der folgenden Tabelle enthaltenen beiden Stromstärken s und s' sind Mittelwerthe aus mehreren abwechselnd gemachten Ablesungen, wie ich Seite 488 näher besprochen habe. Die Temperatur der Flüssigkeiten war 18° C.

Combination	s	s'	Elektromotor. Kraft direkte	Elektromotor. Kraft auf diejenige d. Daniell'schen Apparats = 0,1735 als Einh. bezogen
No. 4. Zink				
$H_2SO_4 + 100\,H_2O$	44° 49″	12° 44″	0,3207	
rauchende Salpetersäure	46 43	12 53,5	0,3217	1,86
Kohle	46 47	12 52,5	0,3210	

[1]) Thomsen, Pogg. Ann. 111. p. 192. 1860.

Combination	s	s'	Elektromot. Kraft direkte	Elektromot. Kraft auf diejenige d. Daniell'schen Apparats = 0,1725 als Einh. bezogen
No. 5. Zink				
$H_2SO_4 + 100\,H_2O$	46° 20″	11° 58″	0,2907	1,69
$HNO_3 + 7\,H_2O$	46 13	11 58	0,2909	
Kohle	46 3	11 57,5	0,2909	
No. 6. 150 Chromsäure	31 37	11 26	0,3188	1,85
100 Schwefelsäure	33 17	11 41,5	0,3213	
1000 Wasser	32 52	11 33	0,3173	
No. 7. 2 Elemente	34 48	11 26	0,1519	0,88
$H_2SO_4 + 100\,H_2O$	35 1	11 24,5	0,1509	
rauchende Salpetersäure	35 21	11 27	0,1511	
No. 7[b] wie No. 7	32 6	9 50	0,1258	0,73
aber die Säure	32 43	9 50,5	0,1250	
$HNO_3 + 7\,H_2O$	33 31	9 55	0,1251	

Die letzte Spalte enthält die elektromotorische Kraft der Combination auf diejenige des Daniell'schen Elementes als Einheit bezogen, und zwar ist diese zu 0,1725 angenommen, übereinstimmend mit den direkten Messungen, in welchen s etwa 12° beträgt.

Die Combination No. 4 und 5 umfasst die Bunsen'sche Kette, über deren elektromotorische Kraft schon viele Untersuchungen vorliegen; es schien mir aber doch wünschenswerth, dieselbe für eine bestimmte Säurestärke zu untersuchen, um eine genauere Vergleichung der Werthe mit der entsprechenden chemischen Energie durchführen zu können. Der chemische Process ändert sich nämlich mit der Concentration der Salpetersäure und damit auch die entsprechende Energie. Wenn Salpetersäurehydrat benutzt wird, findet eine Reduction derselben zu Untersalpetersäure statt, welche sich im Hydrat löst; man hat demnach hier keine Gasentwicklung. Bei stärkerer Verdünnung der Salpetersäure tritt allmählich die Reaction in eine andere Phase ein, indem das Reductionsproduct Stickoxyd wird, welche Verbindung sich

in um so höherem Grade gasförmig entwickelt, je verdünnter die Säure ist. Für rauchende Salpetersäure fanden wir die elektromotorische Kraft 1,86, für stärkere verdünnte Säure den Werth 1,69. Vergleichen wir hiermit die in der obenstehenden Tabelle enthaltenen Werthe der chemischen Energie, auf dieselbe Einheit bezogen, nämlich beziehungsweise 1,92 und 1,65, so finden wir eine grosse Annäherung zwischen den entsprechenden Werthen. Zwar fällt die elektromotorische Kraft für die concentrirte Säure um 0,06 geringer, diejenige der verdünnten um 0,04 grösser aus als die aus der chemischen Energie berechnete; die Abweichung ist aber leicht erklärlich, denn die concentrirte Säure ist nicht das Hydrat HNO_3, und bei der verdünnten Säure $HNO_3 + 7H_2O$ wird noch immer etwas NO zurückgehalten. deshalb muss auch im ersten Falle die elektromotorische Kraft etwas kleiner, im letzten etwas grösser als der berechnete Werth ausfallen.

No. 7 ist die galvanische Combination von Kupfer als positivem Metall in verdünnter Schwefelsäure und Kohle in Salpetersäure, und zwar ist die Concentration der Salpetersäure in den beiden Combinationen 7 und 7^b resp. dieselbe wie in den Bunsen'schen Elementen 4 und 5. Die Differenz der elektromotorischen Kraft der Zinkkohlen- und Kupferkohlenkette ist nach den angegebenen Messungen:

bei concentrirter Säure $1{,}86 - 0{,}88 = 0{,}98$
bei verdünnter Säure $1{,}69 - 0{,}73 = 0{,}96$.

Die Differenz der chemischen Energie dieser beiden Ketten ist nach der Energietabelle gleich 1; denn:

$$E_1 = (Zn, O, SO^3 Aq) - (N^2O^4, O, H^2O)$$
$$E_2 = (Cu, O, SO^3 Aq) - (N^2O^4, O, H^2O)$$
$$E_1 - E_2 = (Zn, O, SO^3 Aq) - (Cu, O, SO^3 Aq) = 1.$$

Dass die beobachtete Differenz um 0,02 bis 0,04 kleiner als die Einheit ausfällt, ist darin begründet, dass die Kupferplatten nicht aus chemisch reinem Kupfer bestehen, sondern stets etwas Eisen enthalten, welches die elektromotorische Kraft des Kupferkohlenelements erhöht und demnach die besprochene Differenz vermindert.

In der folgenden Tabelle habe ich die Grösse der chemischen Energie und der elektromotorischen Kraft der besprochenen galvanischen Combinationen zusammengestellt, und zwar enthält die erste Spalte die Bestandtheile der galvanischen Combination, die zweite Spalte die der Combination entsprechende absolute chemische Energie, die dritte die relative Energie auf diejenige des Daniell'schen Elements als Einheit bezogen und die vierte Spalte die relative elektromotorische Kraft.

Combination	Chemische Energie		Beobachtete elektromotorische Kraft	
	absolute	relative		
$\left\{\begin{matrix}Zn-H_2SO_4+100H_2O\\Cu-\text{conc. }CuSO_4Aq\end{matrix}\right\}$	50130[c]	1	1	
$\left\{\begin{matrix}Zn-H_2SO_4Aq\\Cd-\text{conc. }CdSO_4Aq\end{matrix}\right\}$	16210	0,32	0,32	Ann. d. Chim. et d. Phys. (3) 44. p. 453. 1855.
$\left\{\begin{matrix}Zn-HClAq\\Ag-AgCl\end{matrix}\right\}$	54080	1,08	1,065	Beibl. 2. p. 565. 1878.
$\left\{\begin{matrix}Zn-H_2SO_4+100H_2O\\Kohle-HNO_3\end{matrix}\right\}$	96080	1,92	1,86	
$\left\{\begin{matrix}Zn-H_2SO_4+100H_2O\\Kohle-HNO_3+7H_2O\end{matrix}\right\}$	82810	1,65	1,69	
$\left\{\begin{matrix}Zn-H_2SO_4+100H_2O\\Kohle-CrO_3+SO_3Aq\end{matrix}\right\}$	99790	1,99	1,85	siehe oben.
$\left\{\begin{matrix}Cu-H_2SO_4+100H_2O\\Kohle-HNO_3\end{matrix}\right\}$	45950	0,92	0,88	
$\left\{\begin{matrix}Cu-H_2SO_4+100H_2O\\Kohle-HNO_3+7H_2O\end{matrix}\right\}$	32680	0,65	0,73	
$\left\{\begin{matrix}Fe-FeCl_2Aq\\Kohle-Fe_2Cl_6Aq\end{matrix}\right\}$	44410	0,89	0,90	Beibl. 2. p. 42. 1878.

Die geringen Abweichungen zwischen der relativ chemischen Energie und der elektromotorischen Kraft der Combination 4, 5, 7 und 7[b] habe ich schon oben erklärt; die noch geringere

in der Combination 3 erklärt sich dadurch, dass die elektromotorische Kraft der Chlorsilberkette für eine Lösung von Salmiak und nicht, wie vorausgesetzt, für Chlorwasserstoffsäure gemessen ist, was einen etwas kleineren Werth giebt. Die Chromsäurekette (6) ist für anhaltende starke Ströme nicht constant, die elektromotorische Kraft wird deshalb stets geringer als die berechnete.

Die grössere oder geringere Uebereinstimmung der Zahlen der beiden letzten Spalten zeigt, in wie weit die totale, dem normalen chemischen Processe der Combination entsprechende Energie das Stadium als strömende Elektricität durchläuft, bevor sie als galvanische Wärmeentwicklung in allen Theilen des Apparates hervortritt. Eine totale Ueberführung von chemischer Energie in Elektricität findet in der Daniell'schen Kette statt, denn die gemessenen Werthe derselben, resp. 50130 und 50290^c sind als identisch anzusehen. Eine ähnliche totale Ueberführung von chemischer Energie in Elektricität findet in der Zinkkadmium- und in der Chlorsilberkette statt, d. h. in den galvanischen Combinationen, in welchen die metallische Oberfläche der negativen Elektrode nicht durch den elektrolytischen Process geändert wird. Annähernd ist dasselbe der Fall in den Combinationen, in welchen Salpetersäure als Elektrolyt benutzt wird, aber die Aenderung der Flüssigkeit durch Aufnahme der Reductionsproducte bringt hier eine leichte Abweichung hervor, die bei fortgesetzter Benutzung derselben Flüssigkeit wegen der entstehenden Gasentwicklung bedeutend werden kann.

Aeltere Untersuchungen.

Oben habe ich mitgetheilt, dass die behandelte Frage schon vor Jahren untersucht worden ist. Meine im Jahre 1856 mitgetheilten älteren Versuche, welche mit weniger vollkommenen Apparaten durchgeführt wurden, gaben für die galvanische Wärmeentwicklung den Werth 53200^c; die im Jahre 1865 von Raoult mitgetheilten, mit dem Quecksilbercalorimeter durchgeführten Versuche geben den Werth 47800^c; der erste Werth liegt demnach höher, der letzte niedriger als der oben gefundene 50290^c. Auch aus den bekannten Versuchen von Lenz über die galvanische

Wärmeentwicklung [1]), welche im Jahre 1844 publicirt wurden, lässt sich der fragliche Werth berechnen. Lenz findet nämlich l. c., dass seine Stromeinheit in 4748,3 Minuten in seiner Widerstandseinheit eine Wärmemenge entwickelt, die 118 Grm. Alkohol um 1° R. zu erwärmen vermag. Die elektromotorische Kraft eines Daniell'schen Elements ist in seinen Einheiten ausgedrückt 47,16 [2]), und seine Stromeinheit giebt 0,686 Cubikcentimeter Knallgas in der Minute. [3]) Ferner giebt er als specifische Wärme des benutzten Alkohols 0,70 [4]), und aus diesen Daten kann man die galvanische Wärmeentwicklung des Daniell'schen Elements für jedes ausgeschiedene Atom Kupfer in den üblichen Einheiten (1 Grm. Wasser um 1° C. erwärmt) berechnen, sie wird nämlich:

$$118 . 0{,}7 . 1{,}25 . \frac{33515}{0{,}686 . 4748{,}3} . 47{,}16 = 50330^c.$$

Das Resultat kann selbstverständlich nicht auf grosse Genauigkeit Anspruch machen, weil die Messung der specifischen Wärme des Alkohols nur als ganz approximativ zu betrachten ist, und Lenz hat auch gar nicht diese Anwendung seiner Zahlenwerthe versucht; die genaue Uebereinstimmung des Werthes 50330° mit dem von mir oben gefundenen 50290° ist demnach wohl zufällig, zeigt aber, dass man bei der Durchführung einer solchen Berechnung der Versuche von Lenz schon vor 36 Jahren die richtigen Werthe würde erhalten haben. Die vier Resultate sind demnach die folgenden:

1844	Lenz	50330	galvanische Wärmeentwicklung.
1856	Thomsen . .	53200	
1865	Raoult . . .	47800	
1880	Thomsen . .	50290	
1875	Thomsen . .	50130	Chemische Energie.

Die Ursache, dass eine solche Berechnung der Versuche nicht früher von Lenz durchgeführt worden ist, ist sehr wahr-

---

[1]) Lenz, Pogg. Ann. 61. p. 43. 1844.
[2]) Lenz, Pogg. Ann. 59. p. 226. 1843.
[3]) Lenz, Pogg. Ann. 59. p. 224. 1843.
[4]) Lenz, Pogg. Ann. 61. p. 36. 1844.

scheinlich in dem Umstande zu suchen, dass sich in der Lenz'schen Abhandlung, wahrscheinlich durch einen Schreibfehler im Manuscript, ein sehr bedeutender Irrthum eingeschlichen hat, der in vielen Referaten und Excerpten der Abhandlung bis jetzt beibehalten ist. In derselben[1]) steht da, wo die Resultate resumirt werden: „Setzen wir die Masse des erwärmten Spiritus nach Obigem = 118 Grm., seine Wärmecapacität = 0,7 gegen Wasser, so würde die Zeit zur Erwärmung von 1 Grm. Wasser auf 1° R. bei dem Strome = 1 und dem Widerstande = 1 sich ergeben = $5\frac{3}{4}$ Secunden." Anstatt dieses letzten Werthes $5\frac{3}{4}$ (5,75) Secunden, sollte hier stehen 57,5 Minuten, d. h. das 600fache. Aber auch noch ein anderer Irrthum muss sich in der genannten Abhandlung eingeschlichen haben. Denn nach den oben citirten Angaben sind die von Lenz benutzten Constanten für die Einheit der Stromstärke 0,687 Cubikcentimeter Knallgas in der Minute und eine elektromotorische Kraft des Daniell'schen Elements gleich 47,16 auf die von Lenz benutzte Stromeinheit und Widerstandseinheit bezogen; nun ist aber sein Widerstand ein Kupferdraht von 6,358 Fuss Länge und 0,0336 Zoll (englisch Durchmesser[2]), und berechnet man aus diesen Angaben die elektromotorische Kraft eines Daniell'schen Elements für die Einheit der Stromstärke gleich 1 Cubikcentimeter Knallgas pro Minute und der Widerstandseinheit eines 1 Meter langen Kupferdrahtes von 1 Millimeter Durchmesser, so erhält man den Werth 86, während die elektromotorische Kraft des Daniell'schen Elements in diesen Einheiten etwa 470 beträgt. Deshalb erhält auch J. Müller bei der Benutzung von Lenz's Angaben[3]) für die Wärmeentwicklung des Stromes in Metalldrähten einen mehr als fünfmal zu hohen Werth.

Die Wärmeentwicklung, welche ein Strom von der Intensität i in dem Widerstande r während der Zeit t hervorbringt, ist bekanntlich

$$c = r \cdot i^2 t \cdot q,$$

---

[1]) Lenz, Pogg. Ann. 61. p. 43. 1844.
[2]) Lenz, Pogg. Ann. 59. p. 226. 1843.
[3]) J. Müller, Fortschritte der Physik. 1. p. 381.

wo q eine Constante bezeichnet, deren Grösse leicht berechnet werden kann, nachdem durch die mitgetheilten Versuche bewiesen ist, dass im Daniell'schen Elemente die chemische Energie vollständig als galvanische Wärme auftritt.

Wird als Einheit der Stromstärke diejenige gewählt, die ein Cubikcentimeter Knallgas (0° und 760 Millimeter) in der Minute giebt, dann wird die Constante:

$$q = \frac{1}{33515} \cdot \frac{C}{E}.$$

Hier ist 33515 die einem Molecül Wasser (18 Grm.) entsprechende Anzahl Cubikcentimeter Knallgas, C die chemische Energie des galvanischen Elements und E seine elektromotorische Kraft. Wählen wir als Einheit des Widerstandes denjenigen eines Kupferdrahtes von einem Meter Länge und einem Millimeter Durchmesser und als Element die Daniell'sche Combination, dann ist:

$$C = 50130^c$$
$$E = \quad 470,$$

und man erhält alsdann

$$q = 0{,}00319^c,$$

d. h. die Einheit der Stromstärke giebt in einer Minute in der Widerstandseinheit eine Wärmeentwicklung von 0,00319 Wärmeeinheiten (ein Gramm Wasser um einen Centesimalgrad erwärmt) oder eine Wärmeeinheit in 313 Minuten. Die galvanische Wärmeentwicklung wird demnach

$$c = 0{,}00319 \, . \, r \, . \, i^2 \, . \, t$$

in t Minuten für den Widerstand r und die Stromstärke i. —

Von Prof. F. Braun dazu aufgefordert den Widerstand der in den Versuchen benutzten Platinspirale nach absoluten Einheiten zu messen, habe ich meinen Freund, Prof. L. Lorenz hierselbst, veranlasst, diese Messung durchzuführen; der Widerstand der in schwach bewegtem Wasser von 18,2° C. niedergetauchten Spirale wurde gleich 1,5351 Ohm gefunden.

B. Tabellarische Zusammenstellung

der

numerischen Resultate der Untersuchung über die Bildungswärme der Verbindungen der Metalle.

Der vorhergehende Hauptabschnit enthält ausser der experimentellen Untersuchung über die einzelnen Metalle auch Tabellen, welche die aus derselben hervorgehenden wichtigsten numerischen Resultate, für jedes der untersuchten Metalle besonders zusammengestellt, enthalten; die folgenden Tabellen geben dieselben thermochemischen Daten, aber in der Weise geordnet, dass jede Tabelle die Wärmetönungen einer Gruppe von analogen Reactionen enthält. So findet man in der ersten Tabelle die Bildungswärme der Chlorverbindungen sämmtlicher untersuchten Metalle, sowie die Lösungswärme derselben und die Wärmetönung bei der Bildung derselben in wässriger Lösung; die folgenden Tabellen umfassen die thermochemischen Daten der Bromverbindungen, der Jodverbindungen, der Oxyde, der Schwefelmetalle u. s. w. Während also jede der vorhergenden Tabellen das thermische Verhalten eines Metalles unter verschiedenen Umständen erkennen lässt und gewissermassen eine Charakteristik des betreffenden Metalls enthält, gestatten die folgenden Tabellen eine Vergleichung der Reactionswärme der verschiedenen Metalle bei der Bildung analoger Verbindungen und lassen also den grösseren oder geringeren Unterschied zwischen den Metallen erkennen.

Die folgenden Tabellen enthalten die thermochemischen Daten für 23 Metalle, nämlich

Kalium	Mangan	Quecksilber
Natrium	Zink	Thallium
Lithium	Kadmium	Silber
Baryum	Eisen	Gold
Strontium	Kobalt	Zinn
Calcium	Nickel	Palladium
Magnesium	Kupfer	Platin.
Aluminium	Blei	

Ausser diesen sind auch die sich den Metalloiden anschliessenden Metalle oder Halbmetalle

Tellur
Arsen
Antimon
Wismuth

untersucht worden; die thermochemischen Daten derselben sind aber schon im zweiten Bande Seite 405, 409 und 410 gegeben und hier nur ausnahmsweise zur Vergleichung mitaufgeführt.

Sämmtliche Werthe gelten für eine Temperatur von etwa 18° C. und für den normalen Zustand der Körper bei dieser Temperatur, also für Brom, Wasser und Quecksilber als flüssige Körper u. s. w.

Tabelle 1.

Chlorverbindungen.

Reaction.	Bildungswärme der Verbindung.	Lösungswärme der Verbindung.	Bildungswärme derselben in wässriger Lösung.
(K^2, Cl^2)	211220^c	— 8880^c	202340^c
(Na^2, Cl^2)	195380	— 2360	193020
(Li^2, Cl^2)	187620	+ 16880	204500
(Ba, Cl^2)	194740	+ 2070	196810
$(Ba, Cl^2, 2\,H^2O)$	201740	— 4930	
(Sr, Cl^2)	184550	+ 11140	195690
$(Sr, Cl^2, 6\,H^2O)$	203190	— 7500	

Reaction.	Bildungswärme der Verbindung.	Lösungswärme der Verbindung.	Bildungswärme derselben in wässriger Lösung.
(Ca, Cl^2)	169820^c	+ 17410^c	187230^c
$(Ca, Cl^2, 6\,H^2O)$	191980	— 4340	
(Mg, Cl^2)	151010	+ 35920	186930
$(Mg, Cl^2, 6\,H^2O)$	183980	+ 2950	
(Al^2, Cl^6)	321960	+153690	475650
(Mn, Cl^2)	111990	+ 16010	128000
$(Mn, Cl^2, 4\,H^2O)$	126460	+ 1540	
(Zn, Cl^2)	97210	+ 15630	112840
(Cd, Cl^2)	93240	+ 3010	96250
$(Cd, Cl^2, 2\,H^2O)$	95490	+ 760	
(Fe, Cl^2)	82050	+ 17900	99950
$(Fe, Cl^2, 4\,H^2O)$	97200	+ 2750	
(Fe^2, Cl^6)	192080	+ 63360	255440
(Co, Cl^2)	76480	+ 18340	94820
$(Co, Cl^2, 6\,H^2O)$	97670	— 2850	
(Ni, Cl^2)	74530	+ 19170	93700
$(Ni, Cl^2, 6\,H^2O)$	94860	— 1160	
(Cu^2, Cl^2)	65750	—	—
(Cu, Cl^2)	51630	+ 11080	62710
$(Cu, Cl^2, 2\,H^2O)$	58500	+ 4210	
(Pb, Cl^2)	82770	— 6800	75970
(Hg^2, Cl^2)	82550	—	—
(Hg, Cl^2)	63160	— 3300	59860
$(Hg, Cl^2, 2\,KCl, H^2O)$	69290	— 16390	52900
(Tl^2, Cl^2)	97160	— 20200	76960
(Ag^2, Cl^2)	58760	—	—
(Au^2, Cl^2)	11620	—	—
(Au, Cl^3)	22820	+ 4450	27270
$(Au, Cl^3, 2\,H^2O)$	28960	— 1690	
$(Au, Cl^4, H, 4\,H^2O)$	76950	— 5830	71120
(Sn, Cl^2)	80790	+ 350	81140
$(Sn, Cl^2, 2\,H^2O)$	86560	— 5370	
$(Sn, Cl^2, 2\,KCl, H^2O)$	85680	— 13420	72260
(Sn, Cl^4)	127250	+ 29920	157170

Reaction.	Bildungswärme der Verbindung.	Lösungswärme der Verbindung.	Bildungswärme derselben in wässriger Lösung.
(Sn, Cl^4, 2 K Cl)	151400^c	— 3380^c	148020^c
(Pd, Cl^2, 2 K Cl)	52670	— 13630	39040
(Pd, Cl^4, 2 K Cl)	79060	— 15000	64060
(Pt, Cl^2, 2 K Cl)	45170	— 12220	32950
(Pt, Cl^2, 2 Am Cl)	42550	— 8480	34070
(Pt, Cl^4, 2 K Cl)	89500	— 13760	75740
(Pt, Cl^4, 2 Na Cl)	73720	+ 8540	82260
(Pt, Cl^4, 2 Na Cl, 6 H^2 O)	92890	— 10630	
(Te, Cl^4)	77380	+ 20340	97720
(As, Cl^3)	71390	+ 17580	88970
(Sb, Cl^3)	91390	vide Bd. II	
(Sb, Cl^5)	104870	Seite 405,	
(Bi, Cl^3)	90630	409 u. 410	

Die erste Spalte der Tabelle enthält die Reactionsformel und zeigt also die Bestandtheile, aus welchen der Körper gebildet wird; die zweite Spalte enthält dann die dieser Bildung entsprechende Wärmetönung. So entspricht der Bildung von einem Molecül wasserfreien Magnesiumchlorid aus den Elementen oder der Reactionsformel (Mg, Cl^2) eine Wärmeentwicklung von 151010^c. Die dritte Spalte enthält die Lösungswärme des Productes; für wasserfreies Magnesiumchlorid ist dieselbe positiv und beträgt 35920^c. Die Bildung von krystallisirtem wasserhaltigen Magnesiumchlorid, $MgCl_2 . 6 H_2O$, wird dagegen von einer Wärmeentwicklung von 183980^c begleitet, wenn die Bestandtheile Magnesium, Chlor und Wasser (nicht Wasserstoff und Sauerstoff) sind, und der gebildete Körper löst sich in Wasser ebenfalls mit Wärmeentwicklung, die hier 2950^c beträgt. Die vierte Spalte giebt schliesslich die Wärmetönung bei der Bildung der Verbindung, wenn dieselbe bei Gegenwart einer grösseren Wassermenge stattfindet, so dass die Verbindung als wässrige Lösung resultirt; die entsprechende Wärmetönung wird die Summe derjenigen der zweiten und dritten Spalte, also 186930^c.

Tabelle 2.
Bromverbindungen.

Reaction.	Bildungswärme der Verbindung.	Lösungswärme der Verbindung.	Bildungswärme derselben in wässriger Lösung.
(K^2, Br^2)	190620°	— 10160°	180460°
(Na^2, Br^2)	171540	— 380	171160
$(Na^2, Br^2, 4\,H^2O)$	180580	— 9420	
(Li^2, Br^2)	—	—	182620
(Ba, Br^2)	169960	+ 4980	174940
$(Ba, Br^2, 2\,H^2O)$	179070	— 4130	
(Sr, Br^2)	157700	+ 16110	173810
$(Sr, Br^2, 6\,H^2O)$	181010	— 7200	
(Ca, Br^2)	140850	+ 24510	165360
$(Ca, Br^2, 6\,H^2O)$	166450	— 1090	
(Mg, Br^2)	—	—	165050
(Al^2, Br^6)	239440	+170600[1])	410040
(Mn, Br^2)	—	—	106120
(Zn, Br^2)	75930	+ 15030	90960
(Cd, Br^2)	75200	+ 440	75640
$(Cd, Br^2, 4\,H^2O)$	82930	— 7290	
(Fe, Br^2)	—	—	78070
(Co, Br^2)	—	—	72940
(Ni, Br^2)	—	—	71820
(Cu^2, Br^2)	49970	—	—
(Cu, Br^2)	32580	+ 8250	40830
(Pb, Br^2)	64450	— 10040	54410
(Hg^2, Br^2)	68290	—	—
(Hg, Br^2)	50550	—	—
$(Hg, Br^2, 2\,KBr)$	51780	— 9750	42030
(Tl^2, Br^2)	82590	—	—
(Tl^2, Br^6)	—	—	112900
(Ag^2, Br^2)	45400	—	—

[1]) Dieser Werth ist Berthelot's Untersuchungen entlehnt.

Reaction	Bildungswärme der Verbindung.	Lösungswärme der Verbindung.	Bildungswärme derselben in wässriger Lösung.
(Au^2, Br^2)	— 160^c	—	—
(Au, Br^3)	+ 8850	— 3760^c	5090^c
$(Au, Br^4, H, 5\,H^2O)$	52560	— 11400	41160
$(Pt, Br^2, 2\,KBr)$	32310	— 10630	21680
$(Pt, Br^4, 2\,KBr)$	59260	— 12260	47000
$(Pt, Br^4, 2\,NaBr)$	46790	+ 9990	56780
$(Pt, Br^4, 2\,NaBr, 6\,H^2O)$	65330	— 8550	

Die der Tabelle 1 beigefügten Erklärungen bezüglich der Bedeutung und Benutzung dieser Zahlen gelten auch hier. Die Werthe beziehen sich alle auf flüssiges Brom; wünscht man Werthe für die Reaction von Bromwasser auf die Metalle, dann sind dieselben um 1020^c pro Molecül Brom kleiner als diejenigen der Tabelle, da $(Br^2, Aq) = 1020^c$ ist.

Tabelle 3.

Jodverbindungen.

Reaction	Bildungswärme der Verbindung.	Lösungswärme der Verbindung.	Bildungswärme derselben in wässriger Lösung.
(K^2, J^2)	160260^c	— 10220^c	150040^c
(Na^2, J^2)	138160	+ 2440	140600
$(Na^2, J^2, 4\,H^2O)$	148620	— 8020	
(Li^2, J^2)	—	—	152200
$(Ba, J^2, 7\,H^2O)$	151370	— 6850	144520
(Sr, J^2)	—	—	143460
(Ca, J^2)	—	—	134940
(Al^2, J^6)	140780	+178000[1])	318780
(Mg, J^2)	—	—	134630

[1]) Dieser Werth ist den Untersuchungen von Berthelot entlehnt.

Reaction	Bildungswärme der Verbindung.	Lösungswärme der Verbindung.	Bildungswärme derselben in wässriger Lösung.
(Mn, J^2)	—	—	75700^c
(Zn, J^2)	49230^c	+11310^c	60540
(Cd, J^2)	48830	— 960	47870
(Fe, J^2)	—	—	47650
(Co, J^2)	—	—	42520
(Ni, J^2)	—	—	41400
(Cu^2, J^2)	32520	—	—
(Pb, J^2)	39800	—	—
(Hg^2, J^2)	48440	—	—
(Hg, J^2)	34310	—	—
$(Hg, J^2, 2\,KJ)$	37350	— 9810	27540
(Tl^2, J^2)	60360	—	—
(Ag^2, J^2)	27600	—	—
(Au^2, J^3)	−11040	—	—
(Pd, J^2, H^2O)	+18180	—	—

Vergleiche auch hier die Erklärungen zur Tabelle 1. Sämmtliche Werthe beziehen sich auf krystallisirtes Jod.

Tabelle 4.

Metallhaloidwasserstoffsäuren.

Reaction	Wärmetönung.
$(Hg, Cl^2, 2\,HCl\,Aq)$	61780^c
$(Hg, Br^2, 2\,HBr\,Aq)$	52190
$(Hg, J^2, 2\,HJ\,Aq)$	37760
$(Sn, Cl^2, 2\,HCl\,Aq)$	81000
$(Sn, Cl^4, 2\,HCl\,Aq)$	156920
$(Pd, Cl^2, 2\,HCl\,Aq)$	47920
$(Pd, Cl^4, 2\,HCl\,Aq)$	72940?

Reaction	Wärmetönung.
$(Pt, Cl^2, 2\,H\,Cl\,Aq)$	41830^c
$(Pt, Br^2, 2\,H\,Br\,Aq)$	31840
$(Pt, Cl^4, 2\,H\,Cl\,Aq)$	84620
$(Pt, Br^4, 2\,H\,Br\,Aq)$	57160
$(Au, Cl^3, H\,Cl\,Aq)$	31800
$(Au, Br^3, H\,Br\,Aq)$	12790

Diese Tabelle enthält die Wärmetönungen der Bildung der Säure aus Metall, Chlor, Brom oder Jod und einer wässrigen Lösung der entsprechenden Chlor- oder Bromwasserstoffsäure. Wird z. B. Quecksilber in Bromwasserstoffsäure unter Zusatz von Brom gelöst, so bildet sich eine wässrige Lösung von $Hg\,Br^4\,H^2$ unter einer Wärmeentwicklung von 52190^c. Dieselbe Lösung bildet sich selbstverständlich beim Auflösen von Quecksilberbromid im Bromwasserstoffsäure; die Wärmetönung ist aber dann eine andere, nämlich um die Bildungswärme des Quecksilberbromids geringer, denn es ist:

$$(Hg, Br^3, 2\,H\,Br\,Aq) = (Hg, Br^2) + (Hg\,Br^2, 2\,H\,Br\,Aq).$$

Da (Hg, Br^2) nach der Tabelle 2 gleich 50550^c ist, so wird die Wärmetönung beim Auflösen des Bromids in Bromwasserstoffsäure 1640^c. In derselben Weise findet man:

$$\begin{aligned}
(Hg\,Cl^2, 2\,H\,Cl\,Aq) &= -\,1380^c \\
(Hg\,Br^2, 2\,H\,Br\,Aq) &= +\,1640 \\
(Hg\,J^2, 2\,H\,J\,Aq) &= +\,3450 \\
(Au\,Cl^3, H\,Cl\,Aq) &= +\,8980 \\
(Au\,Br^3, H\,Br\,Aq) &= +\,3940.
\end{aligned}$$

In ähnlicher Weise berechnet man auch die Wärmetönung der Reaction wässriger Lösungen der beiden Körper, z. B.:

$$(Au, Cl^3, H\,Cl\,Aq) = (Au, Cl^3, Aq) + (Au\,Cl^3\,Aq, H\,Cl\,Aq);$$

da die zweite Grösse der Tabelle 1 zufolge 27260^c beträgt, so wird

$$(Au\,Cl^3\,Aq, H\,Cl\,Aq) = 4540^c \text{ u. s. w.}$$

Alle hier besprochenen Säuren besitzen eine Neutralisationswärme, die derjenigen der Chlor-, resp. Brom- und Jodwasserstoffsäure gleich ist, d. h. für zwei Molecüle Natronhydrat 27400^c. Daraus folgt, wie Seite 419 entwickelt worden, dass die Wärmetönung bei der Bildung der löslichen Salze dieser Säuren derjenigen der Bildung der Säure selbst gleich ist, wenn das Salz in ähnlicher Weise wie die Säure gebildet wird; es ist z. B.:

$$(Pt, Cl^2, 2\,H\,Cl\,Aq) = (Pt, Cl^2, 2\,Na\,Cl\,Aq) = (Pt, Cl^2, Mg\,Cl^2\,Aq)$$

u. s. w.

Dieser Satz gilt für die Salze der Alkalien, der alkalischen Erden und der Basen der Magnesiareihe. Aus demselben folgt auch, dass z. B. Platinchlorür sich mit gleich grosser Wärmetönung in Lösungen von Chlorwasserstoffsäure, Chlorkalium, Chlormagnesium oder anderer Chlormetalle löst.

Tabelle 5.

Cyanverbindungen.

Reaction	Bildungswärme der Verbindung.	Lösungswärme der Verbindung.	Bildungswärme derselben in wässriger Lösung.
(K^2, Cy^2)	130700^c	— 6020^c	124680^c
(Zn, Cy^2)	53400	—	—
(Cd, Cy^2)	—	—	33960
(Hg, Cy^2)	18950	— 2970	15986
(Ag^2, Cy^2)	2790	—	—
$(Zn, Cy^2, 2\,K\,Cy\,Aq)$	—	—	62230
$(Cd, Cy^2, 2\,K\,Cy\,Aq)$	—	—	44750
$(Hg, Cy^2, 2\,K\,Cy\,Aq)$	—	—	27780
$(Ag^2, Cy^2, 2\,K\,Cy\,Aq)$	—	—	15780

Tabelle 6.

Oxyde und Oxydhydrate.

Reaction.	Wärmetönung.	Reaction.	Wärmetönung.
(K^2, O, Aq)	164560^c	(Li^2, O, Aq)	166520^c
(Na^2, O, Aq)	155260	(Tl^2, O, Aq)	39160

Reaction.	Wärme-tönung.	Reaction.	Wärme-tönung.
(Ba, O, Aq)	158760c?	(K, O, H, Aq)	116460c
(Sr, O, Aq)	157780	(Na, O, H, Aq)	111810
(Ca, O, Aq)	149260	(Li, O, H, Aq)	117440
		(Tl, O, H, Aq)	53760
(K^2, O, H^2O)	137980	(Ba, O^2, H^2, Aq)	227120
(Na^2, O, H^2O)	135380	(Sr, O^2, H^2, Aq)	226140
(Tl^2, O, H^2O)	45470	(Ca, O^2, H^2, Aq)	217620
(Ba, O, H^2O)	146500?	(Na^2, O)	99760?
(Sr, O, H^2O)	146140	(Tl^2, O)	42240
(Ca, O, H^2O)	146470	(Hg^2, O)	42200
(Mg, O, H^2O)	148960	(Cu^2, O)	40810
(Mn, O, H^2O)	94770	(Ag^2, O)	5900
(Zn, O, H^2O)	82680	(Ba, O)	124240?
(Sn, O, H^2O)	68090	(Sr, O)	128440
(Fe, O, H^2O)	68280	(Ca, O)	130930
(Cd, O, H^2O)	65680	(Pb, O)	50300
(Co, O, H^2O)	63400	(Cu, O)	37160
(Ni, O, H^2O)	60840	(Hg, O)	30670
(Cu, O, H^2O)	37520	(As^2, O^5)	154590
(Pd, O, H^2O)	22710	(As^2, O^5)	219380
(Pt, O, H^2O)	17880		
		(Al^2, O^3, $y H^2O$)	388920
(Sn, O^2, H^2O)	133500	(Fe^2, O^3, $y H^2O$)	191150
(Mn, O^2, H^2O)	116330	(Co^2, O^3, $y H^2O$)	149380
(Pd, O^2, H^2O)	30430	(Ni^2, O^3, $y H^2O$)	120380
(Te, O^2, H^2O)	77180	(Tl^2, O^3, $y H^2O$)	86340
		(Au^2, O^3, $y H^2O$)	−13190
(P^2, O^5, $3 H^2O$)	400120	(P^2, O^3, $3 H^2O$)	250320
(As^2, O^5, $3 H^2O$)	226180	(Sb^2, O^3, $3 H^2O$)	167420
(Sb^2, O^5, $3 H^2O$)	228780	(Bi^2, O^3, $3 H^2O$)	137740

Tabelle 7.

Schwefelverbindungen.

Reaction.	Wärme-tönung.	Reaction.	Wärme-tönung.
(K^2, S, Aq)	113300c	(K, S, H, Aq)	65140c
(Na^2, S, Aq)	104000	(Na, S, H, Aq)	60490
(Li^2, S, Aq)	115260	(Li, S, H, Aq)	66120
(Ba, S, Aq)	107670?	(Ba, S^2, H^2, Aq)	124750?
(Sr, S, Aq)	106690	(Sr, S^2, H^2, Aq)	123770
(Ca, S, Aq)	98170	(Ca, S^2, H^2, Aq)	115250
		(Mg, S^2, H^2, Aq)	114880
$(Mn, S, y H^2O)$	46400		
$(Zn, S, y H^2O)$	41580	(Tl^2, S)	21660
$(Cd, S, y H^2O)$	34360	(Pb, S)	20430
$(Fe, S, y H^2O)$	23780	(Cu^2, S)	20270
$(Co, S, y H^2O)$	21740	(Hg, S)	16890
$(Ni, S, y H^2O)$	19400	(Ag^2, S)	5340

Tabelle 8.

Reaction gasförmiger Wasserstoffsäuren auf wasserfreie Oxyde.

Oxyd.	H_2Cl_2	H_2Br_2	H_2J_2	H_2Cy_2	H_2S
Tl_2O	79280c	91820c	98560c	—	43040c
Ag_2O	77220	90980	102140	54510c	63060
Hg_2O	64710	77570	86680	—	—
Cu_2O	49300	60640	72150	—	43080
HgO	56840	71350	84070	45910	49830
PbO	56830	65630	69940	—	33750
CuO	38830	46900	—	—	—

Das Resultat der Reaction ist in allen Fällen wasserfreie Chlor-, Brom-, Jod-, Cyan- oder Schwefelmetall und Wasser. In allen Beispielen giebt die Jodwasserstoffsäure eine grössere Wärmeentwicklung als die Bromwasserstoffsäure, und diese eine grösser

als die Chlorwasserstoffsäure. Auch wenn die Bildung auf nassem Wege geschieht, beobachtet man dasselbe Phänomen, wenn die Haloidverbindung unlöslich oder schwerlöslich ist. Wird beispielsweise die Bildung der Haloidverbindungen dadurch bewirkt, dass eine wässrige Lösung eines salpetersauren Salzes durch eine Lösung von Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure niedergeschlagen wird, dann ist die Wärmetönung bei vollständiger Präcipitation der Haloidverbindungen diejenige, welche in der folgenden Tabelle enthalten ist.

	$H_2 Cl_2$ Aq	$H_2 Br_2$ Aq	$H_2 J_2$ Aq
$Tl_2 N_2 O_6$ Aq	20350^c	27640^c	35840^c
$Ag_2 N_2 O_6$ Aq	31710	40220	52840
$Hg_2 N_2 O_6$ Aq	24290	31900	42470
$Hg N_2 O_6$ Aq	15820	25080	39260
$Pb N_2 O_6$ Aq	4420	7980	13750

Da die Neutralisationswärme der Alkalisalze dieser drei Säuren gleich derjenigen der Salpetersäure ist, so folgt ferner, dass die Wärmeentwicklung dieselbe ist, ob zur Fällung der salpetersauren Salze eine Lösung von Chlorwasserstoff oder Chlorkalium, Chlornatrium, Chlormagnesium u. s. w. benutzt wird.

Ferner folgt aus dieser Tabelle die Wärmetönung bei der Zersetzung der unlöslichen Chloride und Bromide durch Lösungen von Brom- und Jodverbindungen der Alkalimetalle und verschiedener anderer Metalle; diese ist nämlich die Differenz der entsprechenden Zahlen dieser Tabelle; z. B.

$$(Ag Cl^2, 2 K Br Aq) = 40220 - 31710 = 8510^c$$
$$(Ag Cl^2, 2 K J Aq) = 52840 - 31710 = 21110.$$

Die bekannte Zersetzung von Chlorsilber durch Brom- oder Jodkaliumlösungen, von Bromsilber durch Jodkalium u. s. w. stimmt mit dem positiven Charakter der entsprechenden Wärmetönung dieser Reactionen überein.

Tabelle 9.

Sulfate.

Reaction.	Wärmetönung.	Lösungswärme.
(K^2, O^2, SO^2)	273560^c	— 6380^c
(Na^2, O^2, SO^2)	257510	+ 460
$(Na^2, O^2, SO^2, 10H^2O)$	276730	—18760
(Li^2, O^2, SO^2)	263090	+ 6050
(Li^2, O^2, SO^2, H^2O)	265730	+ 3410
(Tl^2, O^2, SO^2)	149900	— 8280
(Ag^2, O^2, SO^2)	96200	— 4480
(Pb, O^2, SO^2)	145130	—
(Ba, O^2, SO^2)	266990?	— 5580
(Sr, O^2, SO^2)	259820	—
(Ca, O^2, SO^2)	247290	+ 4440
$(Ca, O^2, SO^2, 2H^2O)$	252030	— 300
(Mg, O^2, SO^2)	231230	+20280
(Mg, O^2, SO^2, H^2O)	238210	+13300
$(Mg, O^2, SO^2, 7H^2O)$	255310	— 3800
(Mn, O^2, SO^2)	178790	+13790
(Mn, O^2, SO^2, H^2O)	184760	+ 7820
$(Mn, O^2, SO^2, 5H^2O)$	192540	+ 40
(Zn, O^2, SO^2)	158990	+18430
(Zn, O, SO^2, H^2O)	167470	+ 9950
$(Zn, O^2, SO^2, 7H^2O)$	181680	— 4260
(Cd, O^2, SO^2)	150470	+10740
(Cd, O^2, SO^2, H^2O)	155160	+ 6050
$(Cd, O^2, SO^2, \frac{8}{3}H^2O)$	158550	+ 2660
$(Co, O^2, SO^2, 7H^2O)$	162970	— 3570
$(Ni, O^2, SO^2, 7H^2O)$	162530	— 4250
$(Fe, O^2, SO^2, 7H^2O)$	169040	— 4510
(Cu, O^2, SO^2)	111490	+15800
(Cu, O^2, SO^2, H^2O)	117950	+ 9340
$(Cu, O^2, SO^2, 5H^2O)$	130040	— 2750

Die Sulfate werden hier aus Metall, Sauerstoff und gasförmiger schwefliger Säure gebildet. Wünscht man die Wärme-

tönung bei der Bildung derselben aus den Elementen zu kennen, so muss man zur angegebenen Wärmetönung diejenige der schwefligen Säure, $(S, O^2) = 71080^c$, hinzuaddiren. Da die zweite Spalte die Lösungswärme der Salze enthält, so findet man leicht die Wärmetönung bei der Bildung der Sulfate in wässriger Lösung; diese ist die Summe der in den beiden Spalten enthaltenen Werthe.

Tabelle 10.

Nitrate.

a. Bildung von wasserfreien Nitraten aus ihren Elementen.

Reaction.	Wärmetönung.
(K^2, N^2, O^6)	238960^c
(Na^2, N^2, O^6)	222500
(Li^2, N^2, O^6)	223230
(Tl^2, N^2, O^6)	116300
(Ag^2, N^2, O^6)	57480
(Ba, N^2, O^6)	226240?
(Sr, N^2, O^6)	219820
(Ca, N^2, O^6)	202630
(Pb, N^2, O^6)	105500

b. Bildung von Nitraten nach der Formel (R, O^2, N^2O^4).

Reaction.	Wärmetönung.	Lösungswärme des Salzes.
(K^2, O^2, N^2O^4)	242970^c	-17040^c
(Na^2, O^2, N^2O^4)	226510	— 10060
(Li^2, O^2, N^2O^4)	227240	+ 600
(Tl^2, O^2, N^2O^4)	120310	— 19940
(Ag^2, O^2, N^2O^4)	61490	— 10880
(Ba, O^2, N^2O^4)	230250?	— 9400
(Sr, O^2, N^2O^4)	223830	— 4620
(Ca, O^2, N^2O^4)	206640	+ 3950

Reaction.	Wärmetönung.	Lösungswärme des Salzes.
(Pb, O^2, N^2O^4)	109470^c	— 7610^c
$(Sr, O^2, N^2O^1, 4H^2O)$	231510	— 12300
$(Ca, O^2, N^2O^4, 4H^2O)$	218440	— 7250
$(Cd, O^2, N^2O^4, 4H^2O)$	125170	— 5040
$(Mg, O^2, N^2O^4, 6H^2O)$	214530	— 4220
$(Mn, O^2, N^2O^4, 6H^2O)$	157700	— 6150
$(Zn, O^2, N^2O^4, 6H^2O)$	142180	— 5840
$(Ni, O^2, N^2O^4, 6H^2O)$	124720	— 7470
$(Co, O^2, N^2O^1, 6H^2O)$	123330	— 4960
$(Cu, O^2, N^2O^1, 6H^2O)$	96950	— 10710

Tabelle 11.

Bildung von **Sulfaten** und **Nitraten in wässriger Lösung** nach der Formel (R, O, Q Aq).

R	$(R, O, SO^3 Aq)$	$(R, O, N^2O^5 Aq)$
K^2	195850^c	192100^c
Na^2	186640	182620
Li^2	197810	194010
Ba	195660 [1])	187020?
Sr	188490	185410
Ca	180409	177160
Mg	180180	176480
Mn	121250	117720
Zn	106090	102510
Fe	93200	89670
Cd	89880	86000
Co	88070	84540
Ni	86950	83420
Pb	73800 [1])	68070

[1]) In diesen Reactionen bilden sich unlösliche Sulfate.

R	(R, O, S O³ Aq)	(R, O, N² O⁵ Aq)
Tl^2	70290c	66540c
Cu	55960	52410
Hg^2	—	47990
Hg	—	37070
Ag^2	20390	16780
$Al^{2/3}$	150630	—
$Fe^{2/3}$	74990	—

Tabelle 12.

Dithionate.

Reaction.	Wärmetönung.	Lösungswärme des Salzes.
$(K^2, O^2, 2SO^2)$	273560c	— 13010c
$(Na^2, O^2, 2SO^2)$	256650	— 5370
$(Na^2, O^2, 2SO^2, 2H^2O)$	262930	— 11650
$(Ag^2, O^2, 2SO^2, 2H^2O)$	96090	— 10360
$(Ba, O^2, 2SO^2, 2H^2O)$	262370?	— 6930
$(Sr, O^2, 2SO^2, 4H^2O)$	263610	— 9250
$(Ca, O^2, 2SO^2, 4H^2O)$	253800	— 7970
$(Pb, O^2, 2SO^2, 4H^2O)$	145490	— 8540
$(Cu, O^2, 2SO^2, 5H^2O)$	126250	— 4870
$(Mg, O^2, 2SO^2, 6H^2O)$	248410	— 2960
$(Mn, O^2, 2SO^2, 6H^2O)$	188600	— 1930
$(Zn, O^2, 2SO^2, 6H^2O)$	173850	— 2240
$(Ni, O^2, 2SO^2, 6H^2O)$	154790	— 2420

Tabelle 13.

Carbonate.

Wärmetönung bei der Bildung des Salzes nach der Formel (R O, C O²).		Wärmetönung bei der Bildung des Salzes nach der Formel (R, O², CO).	
		(Ka^2, O^2, CO)	252090c
		(Na^2, O^2, CO)	243640
(BaO, CO^2)	62220c	(Ba, O^2, CO)	254420?

Wärmetönung bei der Bildung des Salzes nach der Formel (R O, C O^2).		Wärmetönung bei der Bildung des Salzes nach der Formel (R, O^2, C O).	
(Sr O, C O^2)	55770^c	(Sr, O^2, C O)	252170^c
(Ca O, C O^2)	42520	(Ca, O^2, C O)	241410
		(Mn, O^2, C O)	181840
		(Cd, O^2, C O)	152890
(Pb O, C O^2)	22580	(Pb, O^2, C O)	140840
(Ag^2 O, C O^2)	20060	(Ag^2, O^2, C O)	93920

Wärmetönung bei der Bildung des Salzes nach der Formel (R, O, C O^2).		Wärmetönung bei der Bildung des Salzes aus den Elementen.	
(K^2, O, C O^2)	184130^c	(K^2, C, O^3)	281090^c
(Na^2, O, C O^2)	175680	(Na^2, C, O^3)	272640
(Ba, O, C O^2)	186460?	(Ba, C, O^3)	283420
(Sr, O, C O^2)	184210	(Sr, C, O^3)	281170
(Ca, O, C O^2)	173450	(Ca, C, O^3)	270410
(Mn, O, C O^2)	113880	(Mn, C, O^3)	210840
(Cd, O, C O^2)	84930	(Cd, C, O^3)	181890
(Pb, O, C O^2)	72880	(Pb, C, O^3)	169840
(Ag^2, O, C O^2)	25960	(Ag^2, C, O^3)	122920

Tabelle 14.

Doppelsalze.

Reaction.	Bildungswärme.	Lösungswärme.
(Mg S O^4, K^2 S O^4)	3300^c	+ 10600^c
(Zn S O^4, K^2 S O^4)	4140	+ 7910
(Cu S O^4, K^2 S O^4)	20	+ 9400
(Mn S O^4, K^2 S O^4)	990	+ 6380
(Mg S O^4, K^2 S O^4, 6 H^2 O)	23920	— 10020
(Zn S O^4, K^2 S O^4, 6 H^2 O)	23950	— 11900
(Cu S O^4, K^2 S O^4, 6 H^2 O)	22990	— 13570
(Mn S O^4, K^2 S O^4, 4 H^2 O)	13810	— 6440

Reaction.	Bildungswärme.	Lösungswärme.
$(Hg\,Cl^2, K^2\,Cl^2, H^2\,O)$	6130^c	— 16390^c
$(Hg\,Br^2, K^2\,Br^2)$	1230	— 9750
$(Hg\,J^2, K^2\,Br^2)$	3040	— 9810
$(Sn\,Cl^4, K^2\,Cl^2)$	24160^c	— 3380
$(Sn\,Cl^2, K^2\,Cl^2, H^2\,O)$	4890	— 13420
$(Au\,Cl^3, H\,Cl, 4\,H^2\,O)$	32130	— 5830
$(Au\,Br^3, H\,Br, 5\,H^2\,O)$	35280	— 11400

Die Tabelle enthält in der zweiten Spalte die Wärmetönung bei der direkten Verbindung der Salze oder Haloidverbindungen auf trocknem Wege; z. B. wasserfreies Magnesiumsulfat und Kaliumsulfat verbinden sich mit einer Wärmeentwicklung von 3300^c. Die dritte Spalte enthält die Lösungswärme des Doppelsalzes. Die Summe der Werthe der zweiten und dritten Spalte giebt die Wärmetönung, welche stattfindet, wenn beide Salze gleichzeitig in Wasser gelöst werden; für das erste Doppelsalz beträgt die Summe 13900^c. Vergleicht man diesen Werth mit der Lösungswärme der einfachen Salze, so resultirt die Wärmetönung bei dem Vermischen der beiden Salzlösungen. Die Lösungswärme des wasserfreien Magnesiumsulfats nach Tabelle 9 beträgt 20280^c, diejenige des Kaliumsulfats dagegen — 6380^c; die Summe dieser beiden Grössen ist 13900^c, und da sie gleich der oben genannten Summe ist, so folgt, dass wässrige Lösungen der beiden Salze nicht auf einander reagiren. Dieselbe Erscheinung wiederholt sich für die übrigen Salze der ersten Gruppe. Für die Haloidverbindungen indessen findet man bei dem Vermischen wässriger Lösungen oft eine wahrnehmbare Wärmetönung; z. B.

$(Hg\,Cl^2\,Aq, K^2\,Cl^2\,Aq) = 1920^c$
$(Au\,Cl^3\,Aq, H\,Cl\,Aq) = 4530$
$(Au\,Br^3\,Aq, H\,Br\,Aq) = 7700.$

Tabelle 15.

Zersetzung salpetersaurer Salze durch **Schwefelwasserstoff** in wässriger Lösung.

R	$(R N^2 O^6, S H^2 Aq)$
Mn	— 12260[c]
Fe	— 6780
Ni	— 4960
Co	— 3740[c]
Zn	— 1870
Cd	+ 7120
Pb	+ 11420
Tl^2	+ 14180
Cu	+ 16410
Hg	+ 38870
Ag^2	+ 47620

Die letzte Tabelle enthält die Wärmetönung bei der Zersetzung eines in Wasser gelösten salpetersauren Salzes durch Schwefelwasserstoffwasser; auf den ersten Blick erkennt man, dass die Wärmetönung positiv ist für diejenigen Metalle, welche in schwach saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, negativ aber für die übrigen. Für die an der Grenze stehenden Metalle ändert sich die Reaction mit der Concentration der freien Säure und damit auch der Charakter der Wärmetönung; ebenso ändert sich die Wärmetönung, wenn man essigsaure Salze anstatt salpetersaurer zersetzt, und damit erklären sich die eigenthümlichen Erscheinungen beim Zink und Kadmium (vergl. Seite 461).

C. Rückblick auf die Affinitätsphänomene der Metalle.

Im zweiten Bande Seite 468 ff. habe ich die Grundzüge der Dynamik der chemischen Processe entwickelt und eine Anwendung derselben auf die Affinitätsphänomene der Metalloide versucht. Die in dem vorliegenden Bande enthaltenen zahlreichen Untersuchungen über die Affinitätsphänomene der Metalle bieten ein ausgedehntes Material zur weiteren Beleuchtung der dort aufgestellten Principien, und bei einer eingehenderen Betrachtung der chemischen Processe der Metalle findet man, dass auch diese grösstentheils jenen Principien entsprechen. Doch giebt es hier, wie überall in der Wissenschaft, Thatsachen, die mit den aufgestellten Gesetzen nicht in Uebereinstimmung stehen, und müssen solche Anomalien stets scharf ins Auge gefasst werden, denn gerade aus diesen wachsen nach und nach neue Hypothesen hervor, durch welche den Thatsachen in höherem Grade entsprochen wird, als durch die vorausgegangenen. Dagegen ist es durchaus verwerflich, wenn man über solche Ausnahmen leicht hinweggeht oder sie verschleiert oder sie gar als Resultat mangelhafter Beobachtungen ansieht; denn jede Beobachtung, die sich weiter von der Hypothese entfernt, als es die unvermeidlichen Beobachtungsfehler gestatten, ist ein Fingerzeig der Natur, dass die bisherige Hypothese unvollkommen ist. Ebenso verwerflich ist das Bestreben, den aufgestellten Grundprincipien neue Duodezhypothesen anzuhängen, um eine abweichende Beobachtung erklären zu können; denn der Werth der Hypothese geht immer aus der Anzahl der Phänomene hervor, welche durch dieselbe auf eine gemeinschaftliche Ursache zurückgeführt werden können.

Niemand wird wohl der Meinung sein, dass unsere Haupthypothesen auf dem Gebiete der Naturwissenschaften ein correcter Ausdruck der Wahrheit sind; sie enthalten nur eine Versinnlichung von Verhältnissen, deren wahre Natur unseren Sinnen verhüllt ist; aber so lange sie eine scheinbar befriedigende Erklärung für eine grössere Anzahl von Beobachtungen zulassen, so lange sie neue Wege für die Untersuchungen öffnen und unerwartete Beobachtungen genügend zu deuten vermögen, so lange sind sie im hohen Grade werthvoll für die Wissenschaft, wenn auch einige Beobachtungen sich nicht ungezwungen daraus ableiten lassen. In der folgenden allgemeinen Besprechung der Affinitätsphänomene der Metalle werde ich demnach nicht nur Uebereinstimmungen derselben mit den dynamischen Grundprincipien hervorheben, sondern auch die beobachteten Abweichungen von denselben ins Auge fassen, aber zu Erklärungen der letzteren keine neuen Hypothesen aufzubauen mich bemühen; denn bis jetzt ist, bei der fast ganz fehlenden Kenntniss der im Bereiche der Molecüle herrschenden Kräfte und Bewegungen, keine nur einigermassen feste Grundlage für solche Hypothesen vorhanden.

In dem zweiten Bande habe ich an dem erwähnten Orte dargethan, dass den chemischen Reactionen ein Streben der Atome nach stabilen Gleichgewichtsstellungen, d. h. nach Befriedigung der stärkeren Affinitäten, zu Grunde liegt, und dass bei vollständiger Befriedigung der Affinitäten diejenigen Umlagerungen der Atome stattfinden, welche ein Maximum der Energieentwicklung hervorbringen; dass aber ein Beharrungsbestreben der Molecüle sich der Affinität entgegenstellt und sich als ein Widerstand gegen eine Aenderung im Bau der Molecüle kundgiebt, folglich als ein Streben nach einem Minimum der Energieentwicklung. Ferner sahen wir, dass das Eintreten einer bestimmten Reaction von der Reactionsfähigkeit der Körper bei der gegebenen Temperatur abhängig ist, ebenso wie von der Stabilität der supponirten Producte. Wir werden nun im Folgenden diese dynamischen Principien in ihrer Anwendung auf die chemischen Reactionen der Metalle einer weiteren Prüfung unterwerfen.

I.

Bildung und Zersetzung der Verbindungen der Metalle.

1. Verhalten der Metalle zum Sauerstoff.

Die meisten Metalle verbinden sich direkt mit Sauerstoff, nur Platin und einige Platinmetalle, Silber und Gold oxydiren nicht direkt. Die thermische Untersuchung zeigt nun, dass diejenigen Metalle, welche direkt oxydirbar sind, sich mit Sauerstoff unter Wärmeentwicklung verbinden, und insofern stimmt die Erfahrung mit der Theorie überein; aber die Untersuchung zeigt gleichzeitig, dass auch Platin und Palladium eine positive Oxydationswärme besitzen, die für Palladium etwas grösser als für Platin ist (vergl. Seite 513). Bekanntlich oxydirt Palladium oberflächlich, wenn es in Sauerstoff schwach erhitzt wird, verliert aber den Sauerstoff wieder bei höherer Temperatur; Platin bietet dagegen nicht diese Erscheinung. Das Verhalten dieser beiden Metalle wird durch dasjenige des Quecksilbers beleuchtet; wie für fast alle Metalle tritt auch für dieses die Fähigkeit, sich mit Sauerstoff zu verbinden, erst bei höherer Temperatur hervor; das gebildete Oxyd hat aber schon bei der Oxydationstemperatur nur eine geringe Stabilität und wird in noch höherer Temperatur vollständig gespalten; die Temperaturdifferenz beträgt jedoch mehr als hundert Grade, und die Oxydation lässt sich deshalb auch durchführen, wenn die Zersetzungstemperatur der Oxyde nicht überschritten wird. Für Palladium liegen die beiden Temperaturen einander so nahe, dass eine vollständige Oxydation nicht durchgeführt werden kann, und für Platin ist sehr wahrscheinlich die Temperatur der Reactionsfähigkeit desselben höher als diejenige, bei welcher das Oxyd seine Stabilität verliert, wodurch die direkte Oxydation ganz unmöglich wird. Die Oxydationswärme der drei Metalle, Quecksilber, Palladium und Platin, beträgt resp. 30670, 22710 und 17880^c und stimmt also mit der ungleichen Zersetzbarkeit ihrer Oxyde überein; die beiden letzten

Zahlen gelten freilich für die Bildungswärme der Oxydhydrate, diejenigen der Anhydride dürften aber nur wenig von diesen verschieden sein.

Weit geringer ist die Bildungswärme des Silberoxyds (5900c), und da die Zersetzungstemperatur desselben sehr niedrig ist, so erklärt sich damit ungezwungen die Passivität des Silbers Sauerstoff gegenüber.

Noch geringer ist die Oxydationswärme des Goldes; unter allen Metallen ist Gold das einzige mit negativer Oxydationswärme, nämlich — 13190c für ($Au^2, O^3, n H^2O$). Die Affinität des Goldes zum Sauerstoff ist also negativ, und Gold wird auch nach seinem thermischen Verhalten, übereinstimmend mit der Erfahrung, das edelste der Metalle. —

Die Grösse der Oxydationswärme der Metalle schwankt innerhalb sehr weiter Grenzen; während sie, auf ein Atom Sauerstoff berechnet, für Gold ein Minimum von — 4400c zeigt, erreicht sie für Magnesium ihr Maximum, ca. 146000c. Mit keinem anderen Körper entwickelt der Sauerstoff eine so beträchtliche Wärmemenge, wie mit Magnesium; unter den Metalloiden hat Phosphor die grösste Wärmemenge bei der Verbindung mit Sauerstoff aufzuweisen; dieselbe beträgt aber für jedes Sauerstoffatom nur 7400c, also nur die Hälfte derjenigen, welche durch Magnesium für jedes Atom Sauerstoff entbunden wird. Dadurch erklären sich auch die prächtigen Verbrennungserscheinungen, welche Magnesium selbst in atmosphärischer Luft darbietet, während die Verbrennung des Phosphors erst bei Anwendung von Sauerstoff eine glänzende wird.

In Bezug auf die Grösse der Oxydationswärme für gleiche Quantitäten Sauerstoff stellen die alkalischen Erdmetalle, Ca, Sr und Ba, sich dem Magnesium am nächsten; alsdann folgen die Alkalimetalle, während die übrigen Metalle sich zu folgender Reihe ordnen: Mn — Zn — Fe — Sn — Cd — Co — Ni — Pb — Tl — Cu — Hg — Pd — Pt — Ag — Au, wenn man die Bildungswärme der Monoxyde derselben vergleicht; für Mangan beträgt die Oxydationswärme 94770c und für Kupfer 37160c bei der Bildung von Manganoxydul und Kupferoxyd.

Die Stabilität der Oxyde steht mit der Bildungswärme derselben in genauem Zusammenhange; so sind es nur die Oxyd-

der fünf letzten Metalle der Reihe, welche durch Erwärmung zersetzt werden. Aber auch noch andere Umstände müssen auf die Stabilität Einfluss üben. Bekanntlich werden beide Oxyde des Quecksilbers in höheren Temperaturen zersetzt; die Bildungswärme ist für Hg O 30670^c, für Hg_2O dagegen 42200^c; letzterer Werth ist fast derselbe wie die Bildungswärme des Thalliumoxyduls und Kupferoxyduls resp. 42240 und 40810^c, während aber die letzteren bei höherer Temperatur beständig sind, wird das Quecksilberoxydul zersetzt. Wahrscheinlich geschieht die Zersetzung in zwei Phasen, indem erst unter Absorption von 11570^c eine Spaltung in Metall und Quecksilberoxyd stattfindet, und dann erst diejenige des letzteren unter Absorption von 30670^c.

Kann ein Metall mehrere Sauerstoffverbindungen bilden, so beobachtet man fast überall, dass das normale Verbrennungsproduct des Metalls die grösste Bildungswärme besitzt, d. h. für gleiche Menge Sauerstoff die grösste Wärmeentwicklung giebt. Für mehrere Metalle ist nicht die Bildungswärme der wasserfreien Oxyde, sondern diejenige ihrer Hydrate bekannt; da aber nur ein geringer Unterschied zwischen diesen beiden Werthen stattfindet, wenn das Oxyd eine geringe Affinität zum Wasser besitzt, was für die Oxyde der sogenannten schweren Metalle der Fall ist, so benutzen wir hier die für die Hydrate gefundenen Werthe. So für Eisen, Kobalt und Nickel:

R	(R, O, H^2O	($2RO^2H^2$, O)
Fe	68280^c	54590^c
Co	63400	22580
Ni	60840	— 1300

ferner für Zinn, Mangan und Palladium

R	(R, O, H^2O)	(RO^2H^2, O)
Sn	68090^c	65410^c
Mn	94770	21560
Pd	22710	7720

Die Bildung und Zersetzung der genannten höheren Oxyde stehen mit diesen Zahlen im Einklang; denn Eisenoxyd und Zinnoxyd bilden sich leicht durch direkte Oxydation der niederen Oxydationsstufe und besitzen bei höherer Temperatur eine grosse Beständigkeit, wogegen die höheren Oxyde der anderen Metalle sich nicht direkt bilden, aber auch leicht in der Hitze zersetzt werden.

Das Verhalten der Metalle zum Sauerstoff stimmt also mit den entwickelten dynamischen Principien in allen Hauptzügen überein.

---

2. Verhalten der Metalle zum Chlor.

Chlor reagirt energischer auf die Metalle als Sauerstoff, und eine direkte Verbindung mit Chlor findet auch für alle Metalle, mit Ausnahme des Platins und einiger Platinmetalle, statt; selbst Gold, dessen Affinität zum Sauerstoff negativ ist, verbindet sich unter recht beträchtlicher Wärmeentwicklung mit Chlor. Obgleich die Bildungswärme der reinen Chlorverbindungen des Platins nicht bekannt ist, kann man doch aus derjenigen der Verbindungen, H_2PtCl_4 und H_2PtCl_6, den Schluss ziehen, dass auch die Verbindungen $PtCl_2$ und $PtCl_4$ eine positive Bildungswärme besitzen; dass diese sich nicht direkt bilden, dürfte wohl in der Pasivität des Platins bei niederer Temperatur seine Erklärung finden. Die Grösse der Wärmetönungen schwankt auch hier innerhalb weiter Grenzen, so beträgt sie für Goldchlorür 11620^c und für Kaliumchlorid 211220^c auf ein Molecül gebundenes Chlor.

Von den Chlorverbindungen werden nur diejenigen des Goldes und der Platinmetalle durch höhere Temperatur in Metall und Chlor zersetzt, während diejenigen des Silbers und Quecksilbers wegen ihrer grossen Bildungswärme eine hohe Temperatur ohne Zersetzung aushalten. Dagegen findet durch Erwärmung eine theilweise Zersetzung der höheren Chloride statt; so wird Kupferchlorid zu Kupferchlorür unter einer

Wärmeabsorption von 37510^c für jedes entbundene Molecül Chlor reducirt.

Nach der Affinität zum Chlor geordnet bilden die Metalle eine Reihenfolge, welche von der aus der Affinität derselben zum Sauerstoff abgeleiteten in mehreren Punkten verschieden ist. Am grössten wird für gleiche Chlormenge die Wärmetönung der Alkalimetalle; ihnen schliessen sich die Metalle der alkalischen Erden an, dann folgen die Metalle der Magnesiumgruppe; beträchtliche Abweichungen von der vorher beobachteten Reihenfolge bieten Thallium, Quecksilber, Kupfer und Silber, wenn man die Bildungswärme der Verbindungen R_2Cl_2 ins Auge fasst, wie aus der folgenden Tabelle, welche die Bildungswärme auf ein Molecül Chlor berechnet enthält, hervorgeht.

(R^1, Cl^1)	(R, Cl^2)	(R, Cl^3)	$\frac{1}{3}(R^3, Cl^6)$	$\frac{1}{4}(R, Cl^4)$
K_2 211220^c				
Na_2 195380	Ba 194740^c			
Li_2 187620	Sr 184550			
—	Ca 169820			
—	Mg 151010			
—	Mn 111990	—	Al_2 107320^c	
Tl_2 97160	Zn 97210	Cd 93240^c		
Hg_2 82550	Fe 82050	Pb 82770		
—	Co 76480	Sn 80790		
—	Ni 74530			
Cu_2 65750	—	Hg 63160	Fe_2 64030	Sn 63620^c
Ag_2 58760				
—	Cu 51630			
Au_2 11620	—	—	Au_2 15210	

Die Verbindungen sind hier in Gruppen mit gemeinschaftlichen Formeln geordnet; auffallend ist die hohe Bildungswärme der Verbindungen R_2Cl_2 des Thalliums, Quecksilbers, Kupfers und Silbers, welche alle in Wasser unlöslich sind. Auch lässt sich eine Uebereinstimmung in der Grösse der Bildungswärme mehrerer Verbindungen nicht verkennen; dieselbe ist fast gleich gross für

Na_2Cl_2 und $BaCl_2$
Li_2Cl_2 und $SrCl_2$
Tl_2Cl_2, $ZnCl_2$ und $CdCl_2$
Hg_2Cl_2, $FeCl_2$, $PbCl_2$ und $SnCl_2$
Cu_2Cl_2, $HgCl_2$, $\frac{1}{3}Fe_2Cl_6$ und $\frac{1}{2}SnCl_4$.

Die beiden letzten Gruppen bieten ein besonderes Interesse, denn sie enthalten die höheren und niederen Chloride der drei Metalle Zinn, Eisen und Quecksilber; wir wollen deshalb den respectiven Zahlenwerthen eine eingehendere Betrachtung widmen. Nach der Tabelle ist

$(Fe, Cl^2) = 82050^c$	$(Fe^2, Cl^6) = 192090^c = 3.64030^c$
$(Sn, Cl^2) = 80790$	$(Sn, Cl^4) = 127240 = 2.63620$
$(Hg^2, Cl^2) = 82550$	$(Hg, Cl^2) = 63160 = 1.63160.$

Die erste Gruppe erhält die Bildungswärme der niederen Chloride; dieselbe ist fast gleich und zwar durchschnittlich 81800. Die zweite Gruppe enthält die Bildungswärme der höheren Chloride derselben Metalle; sie ist ebenfalls gleich gross für gleiche Chlormengen, d. h. die totalen Bildungswärmen der nach drei verschiedenen Formeln zusammengesetzten Chloride, Fe_2Cl_6, $SnCl_4$ und $HgCl_2$, verhalten sich wie 3:2:1 oder wie die Chlormengen im Molecül; durchschnittlich wird die Bildungswärme 63600^c auf ein Molecül Chlor. Für die beiden Chloride des Kupfers ist nach der Tabelle

$$(Cu^2, Cl^2) = 65750^c; \quad (Cu, Cl^2)' = 51630^c;$$

auch hier giebt die Bildung des Chlorids eine geringere Wärmemenge als die des Chlorürs, und zwar ist das Verhältniss dieser beiden Werthe dasselbe, wie oben für die drei anderen Metalle gefunden wurde, nämlich

$$65750^c : 51630^c = 1{,}274 : 1$$
$$81800 : 63600 = 1{,}286 : 1,$$

und so haben wir denn für alle vier Metalle, Eisen, Zinn, Quecksilber und Kupfer, dasselbe Verhältniss zwischen den Wärmetönungen bei der Bildung der beiden Chloride eines dieser Metalle.

Die folgende Tabelle enthält die Differenz zwischen der Bildungswärme des Chlorids und des Oxyds resp. Oxydhydrats desselben Metalls; die ungleich grossen Zahlen zeigen, dass kein constanter Unterschied zwischen der Affinität des Chlors und des Sauerstoffs zu den Metallen stattfindet. Die Zahlen bieten aber eine interessante Erscheinung, welche wir gleich erörtern werden.

R	$(R,Cl^2) - (R,O)$	R	$(R,Cl^2) - (R,O,H^2O)$	R	$(R^2,Cl^6) - (R^2,O^3,3H^2O)$
K^2	—	K^2	73240[c]	Au	19610[c]
Na^2	95620[c]	Na^2	60000	Fe	310
Tl^2	54920	Tl^2	51690	Al	— 22320
Ag^2	52860	Ba	48240		
Hg^2	40350	Sr	38410		
Cu^2	24940	Ca	23450		
Ba	70500	Mg	3050		
Sr	56110	Mn	17220		
Ca	38990	Zn	14530		
Pb	32470	Fe	13770		
Hg	32490	Co	13690		
Cu	14470	Ni	13080		
		Cu	14110		
		Cd	27560		
		Sn	12700		

Eine nähere Betrachtung dieser Zahlen zeigt, dass der Unterschied zwischen der Bildungswärme des Chlorids und des Oxyds, resp. Oxydhydrats der Metalle, welche derselben chemischen Gruppe angehören, um so geringer wird, je kleiner das Atomgewicht des Metalls. So zeigt die Gruppe Ba — Sr — Ca — Mg, die kleinste Differenz für Magnesium und die grösste für Baryum, ebenfalls wird die Differenz geringer für Natrium als für Kalium, geringer für Eisen als für Gold und noch geringer für Aluminium, bei welchem sie sogar negativ wird. Im Einklang mit dieser Beobachtung ist die Differenz gleich gross für Blei und Quecksilber, deren Atomgewicht fast dasselbe ist, und ebenfalls nähern sich die Differenzen sehr für die Metalle der Magnesium-

gruppe (Mn, Zn, Fe, Co, Ni, Cu), deren Atomgewichte nur geringe Unterschiede zeigen, während sie für Magnesium mit dem kleineren Atomgewicht weit niedriger und für Kadmium mit dem hohen Atomgewichte weit höher ist.

Die im zweiten Bande mitgetheilten Untersuchungen über die Chlor- und Sauerstoffverbindungen der Metalloide zeigen ganz dieselbe Erscheinung und dadurch gewinnt die Beobachtung an Allgemeinheit und Interesse. Die besprochenen Differenzen sind in der folgenden Tabelle enthalten.

R	$(R^2,Cl^6) - (R^2,O^3,3H^2O)$	R	$(R,Cl^4) - (R,O^2,2H^2O)$	R	$(R,Cl^4) - (R,O^2,H^2O)$
Bi	+ 43520^c	Sn	— 6240^c	Te	+ 200^c
Sb	+ 15360	Ti	— 38330	Se	— 10920
As	— 11910	Si	— 48720		
P	— 99720	C	— 74610	R	$(R^2,Cl^{10}) - (R^2,O^5,3H^2O)$
				Sb	— 19040^c
				P	— 190140

Die Uebereinstimmung mit dem oben aus den besprochenen Verbindungen der Metalle abgeleiteten Gesetze ist unverkennbar und führt zu dem allgemeinen Schlusse, dass wenn chemisch analoge Körper verglichen werden, so wird die Differenz zwischen der Bildungswärme der Chlorverbindung und derjenigen des entsprechenden Oxydhydrats absolut genommen um so geringer, d. h. hat einen kleineren positiven oder einen grösseren negativen Werth, je kleiner das Atomgewicht des elektropositiven Elements ist.

Die mitgetheilten Differenzen zeigen noch eine andere interessante Erscheinung; für die Metalle sind dieselben positiv, nur Aluminium, sowie Zinn (doch nur in der höchsten Verbindungsstufe) machen eine Ausnahme; für die Metalloide sind die Differenzen dagegen negativ, nur Wismuth, Antimon und Tellur haben positive Differenzen. Nun sind aber diese drei Elemente eben diejenigen der Metalloide, welche einen rein

metallischen Habitus darbieten und schliessen sich auch durch den positiven Charakter der Differenz den Metallen an, während Aluminium, welches in mehrfacher Beziehung sich dem Bor nähert, sowie Zinn, welches sich in der höchsten Verbindungsstufe dem Silicium anschliesst, die negative Differenz der Metalloide aufzuweisen haben. Diese Beobachtungen führen also zu dem Schluss: Die Bildungswärme der Chlorverbindungen metallischer Elemente ist grösser als diejenige der entsprechenden Oxydhydrate, wenn diese aus Metall, Sauerstoff und Wasser gebildet werden, dagegen ist die Bildungswärme der Chlorverbindungen der nicht metallischen Elemente geringer als diejenige der entsprechenden Oxydhydrate; wenigstens bilden Aluminium und zum Theil Zinn die allein beobachteten Ausnahmen.

Nach den Principien der Thermochemie würde aus dieser Beobachtung der Satz folgen, dass die Oxyde oder Oxydhydrate der metallischen Elemente durch Chlor zersetzt werden sollten, während für die Oxyde oder Oxydhydrate der nicht metallischen Elemente eine solche Zersetzung nicht eintreten dürfte. In der That stimmt auch die Erfahrung mit diesem Resultate in den meisten Fällen überein, obgleich einige Ausnahmen beobachtet werden, wenn die beiden Wärmetönungen, von deren Differenz das Eintreten des Processes abhängig ist, einander sehr nahe liegen, wie dieses z. B. für Magnesium stattfindet, bei welchem die Differenz nur etwa 1000^{c} beträgt.

---

3. Verhalten der Metalle zum Brom und zum Jod.

Die Affinität des Broms zu den Metallen ist geringer als diejenige des Chlors, und die des Jods geringer als die des Broms, was mit der Bildungswärme der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen in vollem Einklange steht. Ein constanter Unterschied in der Bildungswärme der wasserfreien Verbindungen

findet jedoch nicht statt, was aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist.

R	$(R, Cl^2) - (R, Br^2)$	$(R, Br^2) - (R, J^2)$
K^2	20660^c	30360^c
Na^2	23840	33380
Ba	24780	—
Sr	26850	—
Ca	28970	—
Zn	21280	26700
Cd	18040	26370
Cu	19050	—
Pb	18320	24650
Hg	12610	16240
Tl^2	14570	22230
Hg^2	14260	19850
Cu^2	15780	17450
Ag^2	13360	17800
Au^2	11780	10880

Auch den Metalloiden gegenüber tritt Chlor mit stärkerer Affinität als Brom, und dieses mit stärkerer Affinität als Jod auf, nur im Verhalten zum Sauerstoff ändert sich die Erscheinung gänzlich; Jod giebt bei der Verbindung mit Sauerstoff eine recht beträchtliche Wärmeentwicklung, während eine Wärmeabsorption die Bildung der Chlorverbindung und in einem noch beträchtlicheren Grade diejenige der Bromverbindung begleitet (vergl. Band II, Seite 168).

Dem Unterschiede der Reactionswärme der drei Halogene gemäss, werden dann auch die Jodverbindungen durch Brom und sowohl Jod- als Bromverbindungen durch Chlor unter Wärmeentwicklung zersetzt; die Zersetzung folgt oft schon bei gewöhnlicher Temperatur, stets aber bei höherer.

Reagirt ein unlösliches Haloidmetall auf eine Lösung eines anderen Haloidmetalls oder einer Haloidwasserstoffsäure, so folgt gewöhnlich, wenn keine Nebenwirkungen stattfinden, eine doppelte Zersetzung, wenn das Halogen der unlöslichen Haloidverbindung

ein kleineres Atomgewicht hat, als dasjenige des Halogens der gelösten Verbindung; die Umsetzung findet alsdann unter Wärmeentwicklung statt. So wird Silberchlorid durch eine Lösung von Brom- oder Jodkalium in Brom- resp. Jodsilber zersetzt, ebenfalls wird aus Bromsilber durch Jodkaliumlösung Jodsilber gebildet. Die Erklärung dieser Erscheinung ist ganz einfach: Lösungen der Wasserstoffsäuren der drei Halogene geben bei der Reaction auf ein Oxyd fast eine gleich grosse Wärmeentwicklung, wenn die gebildete Haloidverbindung als Lösung resultirt; wenn aber eine unlösliche Haloidverbindung sich bildet, so ist die Reactionswärme grösser für Brom- als für Chlorwasserstoffsäure, und grösser für Jodwasserstoffsäure als für die beiden anderen Säuren. Die Reaction, beispielsweise diejenige der Jodkaliumlösung auf Chlorsilber, kann nun in der folgenden Art zergliedert werden:

$$(Ag^2Cl^2, 2KJAq) = \begin{cases} 2(KOHAq, HClAq) - 2(KOHAq, HJAq) \\ + (Ag^2O, 2HJAq) - (Ag^2O, 2HClAq); \end{cases}$$

da nun die erste Differenz der rechten Seite der Gleichung etwa Null ist, die zweite Differenz aber stark positiv (63720^c—42580^c), so folgt, dass die Reaction unter einer Wärmeentwicklung stattfindet und also den dynamischen Principien entspricht. Braucht man anstatt Jodkaliumlösung eine Bromkaliumlösung, so wird die Reactionswärme geringer als in dem besprochenen Beispiele, nämlich um 51100^c—42580^c oder 8520^c, während sie vorher 21140^c ausmachte, und dadurch erklärt sich, weshalb die Reaction weit leichter und vollständiger verläuft, wenn Jodkaliumlösung als wenn Bromkaliumlösung auf Chlorsilber reagirt.

Wir fanden oben, dass die Bildungswärme der Chloride der Metalle grösser als diejenige der Oxyde und Oxydhydrate ist; da nun die Bildungswärme der Bromide und Jodide beträchtlich unterhalb derjenigen der Chloride liegt, so kann die Bildungswärme der Bromide und besonders der Jodide geringer als diejenige der Oxyde ausfallen, wie eine Benutzung der in den Tabellen Seite 508 ff. enthaltenen Werthe leicht zeigt. Dadurch erklärt sich auch, dass mehrere Bromide und besonders Jodide der Metalle von Sauerstoff zersetzt werden, während diese Zersetzung nur ausnahmsweise bei den Chloriden beobachtet wird.

Wie die Chloride, können auch die meisten Bromide und Jodide der Metalle direkt gebildet werden; selbst Gold verbindet sich direkt mit wasserfreiem Brom unter Wärmeentwicklung. und nur für Jod ist die Affinität zum Golde eine negative.

---

4. Haloidwasserstoffverbindungen der Metalle.

Die Haloidverbindungen der Platinmetalle bilden mit den Wasserstoffsäuren des Chlors, Broms und Jods Verbindungen, die in Wasser löslich sind und ganz den Charakter der zweibasischen Wasserstoffsäuren besitzen. Ihre Eigenschaften sind denjenigen der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure ähnlich, sie bilden wie diese mit den Alkalien, alkalischen Erden und Basen der Magnesiareihe in Wasser lösliche, krystallinische, mit den Oxyden des Bleies, Quecksilbers und Silbers dagegen unlösliche oder schwer lösliche Salze.

Die Isomorphie mehrerer dieser Gruppen deutet auf eine ähnliche Constitution, wie z. B. die reguläre Form der wasserfreien Salze der Alkalimetalle, die hexagonale Form der sechs Molecüle Wasser enthaltenden Chlorverbindungen der alkalischen Erden und der platinchloridwasserstoffsauren Salze der Magnesiummetalle. Die Neutralisationswärme ist für dieselbe Basis gleich derjenigen der Chlorwasserstoffsäure.

Diese zwei Reihen von Säuren entsprechen den Formeln $PtCl_6H_2$ und $PtCl_4H_2$. Aehnliche Säuren bilden Zinn, Quecksilber und Gold, und wenn man die Fluorverbindungen hinzurechnen wollte, so würde das Silicium und mehrere andere Elemente sich dieser Gruppe anschliessen. Alle diese Säuren besitzen fast dieselbe Neutralisationswärme, die derjenigen der Chlorwasserstoffsäure gleich ist.

Im wasserfreien Zustande sind diese Säuren nicht bekannt. dagegen sind mehrere derselben, wie $PtCl_6H_2 + 6H_2O$, $AuCl_4H + 4H_2O$, $AuBr_4H + 5H_2O$ und $HgBr_3H + 4H_2O$, als wasserhaltige Säuren krystallinisch dargestellt. Sie zersetzen sich alle

durch Erhitzen, und die normale Zersetzung giebt Wasser, Haloidwasserstoffsäure und eine Haloidverbindung des Metalls. Oft ist aber die zur Zersetzung nöthige Temperatur so hoch, dass die Haloidverbindungen des Metalls partiell zersetzt werden, wodurch die niederen Verbindungsstufen unter Entwicklung von Chlor, Brom oder Jod entstehen, wie es beim $PtCl_6H_2$, $PdCl_6H_2$ und $AuCl_4H$ der Fall ist.

Einige dieser Säuren werden durch Wasser zersetzt, andere besitzen aber eine grosse Stabilität. Die Zinnchloridwasserstoffsäure und ebenfalls ihre Salze werden wegen der grossen Affinität des Zinns für Sauerstoff durch Wasser vollständig zersetzt und die wässrige Lösung enthält fast nur Zinnoxydhydrat und Chlorwasserstoffsäure (vergl. Seite 321). Bei der Quecksilberbromidwasserstoffsäure, $HgBr_3H + 4H_2O$, ist die Zersetzung anderer Art, indem sich zwei Molecüle derselben in $HgBr_2$ und $HgBr_4H_2$ beim Lösen in Wasser zersetzen (vergl. Seite 375). Auch die Säure $HgBr_4H_2$ ist eine zweibasische Wasserstoffsäure, deren Neutralisationswärme derjenigen der Brom- und Chlorwasserstoffsäure gleich ist, und die wohl charakterisirte Salze, z. B. $HgBr_4K_2$, bildet; die Stabilität dieser Säure, sowie diejenige der Säuren des Goldes und Platins, theilweise auch des Palladiums, ist so gross, dass sie nicht vom Wasser zersetzt werden und deshalb als solche in der wässrigen Lösung existiren.

Die Existenz der Haloidwasserstoffsäuren des Quecksilbers, des Goldes und der Platinmetalle in wässriger Lösung lässt sich in mehreren Fällen direkt nachweisen. Während eine verdünnte wässrige Lösung von Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure keine beachtenswerthe Wärmetönung hervorbringt, wenn sie mit einer ebenfalls verdünnten Lösung eines Chlor-, Brom- oder Jodmetalls aus der Reihe der Alkalien, alkalischen Erden oder der Magnesiabasen vermischt wird, tritt bei der Reaction dieser Säuren auf Lösungen der Chlor-, Brom- oder Jodmetalle des Quecksilbers, des Goldes, des Platins oder des Palladiums eine oft ziemlich beträchtliche Wärmeentwicklung hervor. Nach meinen Untersuchungen geben ein Molecül Au_2Cl_6 und zwei Molecüle HCl in wässriger Lösung 9060^c, Goldbromid und Bromwasserstoffsäure 15400^c, Quecksilberchlorid und Chlorwasserstoffsäure 1920^c. Ferner löst sich krystallisirtes Queck-

silberbromid in Bromwasserstoffsäure mit Entwicklung von 1640c. Quecksilberjodid in Jodwasserstoffsäure mit 3450c; um aber diese letzteren mit den erst besprochenen vergleichen zu können, müsste die latente Lösungswärme des Quecksilberbromids und -Jodids hinzuaddirt werden. Ebenfalls löst sich Palladiumchlorür mit Wärmeentwicklung in Chlorwasserstoffsäure auf.

Weiter zeigt die Reaction der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure auf die Oxyde dieser Metalle ein ganz eigenthümliches Verhalten. Werden die Hydrate der Alkalien, alkalischen Erden oder der Magnesia in verdünnter Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure gelöst, so ist die resultirende Wärmeentwicklung für alle drei Säuren gleich gross. Wird dagegen Quecksilberoxyd, Goldoxydhydrat, Platinoxyd- oder Platinoxydulhydrat in wässrigen Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäurelösungen gelöst, so ist die Wärmetönung für die Bromwasserstoffsäure beträchtlich grösser als für die Chlorwasserstoffsäure, ebenfalls für Jodwasserstoffsäure beträchtlich grösser als für Bromwasserstoffsäure, obgleich auch in diesen Fällen analog zusammengesetzte Lösungen entstehen. Nach meinen Versuchen giebt ein Molecül Quecksilberoxyd beim Auflösen in vier Molecülen Jodwasserstoffsäure eine Wärmeentwicklung, die um 15990c grösser ist als diejenige, welche die Bromwasserstoffsäure, und um 28280c grösser als diejenige, welche die Chlorwasserstoffsäure hervorbringt, obgleich in allen drei Reactionen sich analoge, in Wasser lösliche Verbindungen, $HgCl_4H_2$, $HgBr_4H_2$ und HgJ_4H_2 bilden. Ganz dasselbe Phänomen beobachtet man beim Gold und beim Platin; die Differenz der Wärmetönung der Brom- und der Chlorwasserstoffsäure beträgt

für	AuO^3H^3	13810c
„	PtO^2H^2	11890
„	PtO^4H^4	16300
„	HgO	12290.

In allen Fällen giebt das Oxyd beim Auflösen in Bromwasserstoffsäure eine beträchtlich grössere Wärmeentwicklung, als beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure. Die Reaction der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure auf diese Oxyde ist demnach ganz anderer Art, als die Neutralisation, wie wir sie

bei den alkalischen Erden und Magnesiabasen kennen gelernt haben.

Auf dieser verschiedenen Wärmetönung der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure beruht die Zersetzung der Chlorverbindungen des Platins, Palladiums, Goldes und Quecksilbers in wässriger Lösung durch Brom- und Jodwasserstoffsäure oder Bromkalium und Jodkalium; eine Zersetzung, die praktische Bedeutung für die Darstellung mehrerer dieser Verbindungen hat, wie ich in einer besonderen Mittheilung besprochen habe (vergl. Seite 417).

Bei gewöhnlicher Temperatur reagirt aber die Bromverbindung nicht immer auf die entsprechende Chlorverbindung; z. B. kann eine verdünnte Lösung von Natriumplatinchlorid mit einer Lösung von sechs Molecülen Natriumbromid versetzt werden, ohne dass irgend eine Reaction eintritt. Ebenfalls kann eine Lösung von Natriumplatinbromid mit sechs Molecülen Natriumchloridlösung versetzt werden, in beiden Fällen zeigt das Calorimeter durchaus keine Wärmetönung. Man hat demnach bei derselben Temperatur zwei verschiedene Lösungen, die doch ganz dieselben Bestandtheile enthalten, nämlich die eine die Bestandtheile als Natriumplatinchlorid und Natriumbromid, die andere als Natriumplatinbromid und Natriumchlorid; aber durch Erwärmung der Lösungen ändert die erste sich vollständig in die letztere um.

Die Reaction von Natronhydrat auf die sauren Haloidverbindungen dieser Metalle ist ebenfalls von derjenigen verschieden, welche bei anderen Chlormetallen beobachtet wird. So wird weder Goldchlorid, noch Platinchlorid oder Platinchlorür in wässriger Lösung von einer äquivalenten Menge Natronhydrat bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt; es bilden sich die Natronsalze der Metalloidsäuren, und der Rest des Natronhydrats bleibt ungebunden. Erst beim Erwärmen bis zur Siedehitze tritt beim Goldchlorid und Platinchlorür die Zersetzung ein, das Oxyd schlägt sich nieder, und die Lösung wird ganz neutral. Beim Platinchlorid dagegen beobachtet man selbst in der Siedehitze kaum eine Zersetzung. Dieses Verhalten zeigt jedenfalls, dass die besprochenen Haloidverbindungen auch als solche in der wässrigen Lösung zugegen sind.

Die Verbindungen des Palladiums und des Quecksilbers,

welche Metalle eine grössere Affinität zum Sauerstoff haben als Gold und Platin, werden schon bei gewöhnlicher Temperatur, obgleich langsam, gefällt. Interessant ist das Verhalten des Quecksilbers. Wird eine Lösung der drei Salze $HgCl_4K_2$, $HgBr_4K_2$ und HgJ_4K_2 mit zwei Molecülen Natronhydrat niedergeschlagen, so beträgt die Wärmetönung $+6800$, -5260 und -21620^c; in den beiden letzten Fällen entsteht demnach eine bedeutende Wärmeabsorption bei der Fällung der Basis durch Natronhydrat. Die Erklärung dieser Phänomene ist in der oben gegebenen Entwicklung zu suchen, und ebenfalls diejenige der reciproken Zersetzung der Jodkaliumlösung durch Quecksilberoxyd.

Das starke Bestreben dieser Metalle, die sauren Haloidverbindungen oder deren Salze zu bilden, tritt in mehreren Erscheinungen deutlich hervor. Die Oxyde haben eine geringe Affinität für Salpetersäure, sind theilweise, wie z. B. das Goldoxyd, unlöslich in dieser Säure; werden Lösungen der Nitrate, z. B. des salpetersauren Quecksilberoxyds, mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, so tritt eine starke Wärmeentwicklung hervor, deren Grösse genau der vollständigen Zersetzung des Salzes und Bildung der Verbindung $HgCl_4H_2$ entspricht. Hierdurch erklärt sich auch die Erfahrung, dass in einer Lösung, welche Quecksilberoxyd, Silberoxyd und Salpetersäure enthält, erst dann durch Chlorwasserstoffsäure Chlorsilber gefällt wird, wenn das Quecksilber in Chlorid übergeführt worden ist.

---

5. Verhalten der Metalle zum Schwefel.

Die Bildungswärme der Schwefelmetalle ist beträchtlich geringer als diejenige der Oxyde und Haloidverbindungen; sie beträgt für Eisen, Nickel und Kobalt nur ein Drittel, für Mangan, Zink, Kadmium, Kupfer und Quecksilber die Hälfte der Bildungswärme der entsprechenden Oxyde (vergl. Seite 459). Die Schwefelmetalle werden deshalb auch leicht sowohl von Sauerstoff als von Chlor, Brom und Jod zersetzt, doch befördert die Affinität dieser Körper zum Schwefel in hohem Grade die Zersetzung der

Schwefelmetalle auf trockenem Wege. Trotz der geringeren Affinität des Schwefels zu den Metallen besitzen doch mehrere der Schwefelmetalle eine grössere Beständigkeit bei höherer Temperatur als die entsprechenden Oxyde; so spalten sich Quecksilberoxyd und Silberoxyd bei höherer Temperatur, während die entsprechenden Schwefelmetalle unzersetzt bleiben.

Die Analogie des Schwefels mit dem Sauerstoff geht in deutlicher Weise aus einer Vergleichung der Eigenschaften der Verbindungen derselben mit den Metallen hervor. So sind die Hydrate der Alkalien und alkalischen Erden ebenso wie die entsprechenden Sulfhydrate alle in Wasser löslich, und die Wärmetönung bei der Bildung der Oxydhydrate in wässriger Lösung ist um einen constanten Betrag grösser als diejenige der Sulfhydrate, so dass ein direkter Ersatz eines Atoms Schwefels durch Sauerstoff eine constante Wärmeentwicklung von 51320^c zur Folge haben würde (vergl Seite 456).

Die Bildung der unlöslichen Schwefelmetalle durch Zersetzung der Oxyde oder Oxydhydrate mit Schwefelwasserstoff ist stets von einer Wärmeentwicklung begleitet, die ihr Maximum bei Quecksilber- und Silberoxyd erreicht und dann

$$(Hg\,O : S\,H^2) = 49830^c$$
$$(Ag^2\,O : S\,H^2) = 63060$$

beträgt (vergl. Seite 462).

Ebenfalls findet die Bildung der löslichen Schwefelmetalle oder genauer der Sulfhydrate auf nassem Wege durch Reaction von Schwefelwasserstoff auf die Lösungen der Oxydhydrate unter Wärmeentwicklung statt, und zwar ist dieselbe für alle Metalle constant; für die Reaction einer wässrigen Lösung von Schwefelwasserstoff wird sie z. B.

$$(2\,Na\,O\,H\,Aq\,,\,2\,S\,H^2\,Aq) = 15476^c$$
$$(Ba\,O^2\,H^2\,Aq\,,\,2\,S\,H^2\,Aq) = 15748$$
$$(Mg\,O^2\,H^2\quad,\,2\,S\,H^2\,Aq) = 15680,$$

durchschnittlich 15630^c. Wird gasförmiger Schwefelwasserstoff benutzt, so ist die Wärmeentwicklung um 9120^c grösser.

Auch die Bildung der unlöslichen Schwefelmetalle durch Zersetzung der Salzlösungen mit Schwefelwasserstoff steht in

genauer Uebereinstimmung mit den dynamischen Principien; denn die Zersetzung des Salzes findet nur dann statt, wenn die Reaction von einer Wärmeentwicklung begleitet sein wird. Deshalb werden die Lösungen der Mangan-, Eisen-, Nickel-, Kobalt- und Zinksalze nicht von Schwefelwasserstoff zersetzt, wenn sie eine freie Säure enthalten, deren Neutralisationswärme derjenigen der stärkeren Säuren entspricht, denn die Zersetzung würde eine Wärmeabsorption zu Folge haben, wogegen dieselbe für Kadmium-, Blei-, Thallium-, Kupfer-, Quecksilber- und Silbersalze unter einer Wärmeentwicklung eintritt, die von Kadmium bis zum Silber wächst, und für letzteres den Werth 47620^c erreicht. Schon Seite 460 habe ich diese Erscheinungen eingehender besprochen und die nöthigen Zahlenbelege beigefügt. Da die Reaction des gasförmigen Schwefelwasserstoffs auf die Lösungen in zwei Phasen stattfindet, nämlich erstens die Absorption des gasförmigen Körpers durch Wasser und dann die Reaction des gelösten Schwefelwasserstoffs auf die Salzlösung, so darf man bei der Untersuchung nur die der letzten Reaction entsprechende Wärmetönung als Grundlage benutzen.

---

6. Zersetzung des Wassers, der Haloidwasserstoffe und der Säuren durch Metalle.

a. Wasser. Diejenigen Metalle, deren Oxydhydrate eine grössere Bildungswärme als das Wasser besitzen, zersetzen dasselbe. Die Bildungswärme des Wassers beträgt 68360^c, und wird demnach eine Zersetzung durch die Metalle der Alkalien und der alkalischen Erden, durch Aluminium, Mangan und Zink eintreten können, und zwar wird die Wärmetönung der Zersetzung nach der angegebenen Reihenfolge der Metalle von 98160^c für Lithium bis 14320^c für Zink abnehmen. Sehr nahe der Bildungswärme des Wassers liegt diejenige des Zinn- und Eisenoxydulhydrats (resp. 68090^c und 68280^c); die Zersetzung findet aber bekanntlich im Einklang mit der Theorie nicht statt.

Die Zersetzung des Wassers durch Metalle ist doch oft nur langsam, theils wenn der Unterschied in der Bildungswärme des

Wassers und des Oxydhydrats nur gering ist, theils wenn das sich bildende Product eine innige Berührung zwischen dem Wasser und der Oberfläche des Metalls erschwert. Deshalb geht die Reaction am schnellsten für die Metalle der Alkalien und der alkalischen Erden vor sich, deren Oxydhydrate sich im Wasser lösen, wodurch eine reine metallische Oberfläche erhalten wird, beträchtlich langsamer aber für Magnesium, Aluminium und Zink, deren Oxydationsproduct unlöslich ist. Der physikalische Zustand der Metalle übt aber auch einen beträchtlichen Einfluss auf die Schnelligkeit der Zersetzung des Wassers durch die letztgenannten Metalle; so ist die Wirkung für Zink in Plattenform nur eine ganz langsame, während sie für Zinkstaub oft sehr schnell wird; auch kann eine Erwärmung des Wassers die Zersetzung desselben befördern. Ein eigenthümliches Verhalten zeigt Magnesium; während das reine Metall Wasser nur langsam zersetzt, wird die Wirkung eine ganz stürmische, wenn Magnesiumamalgam auf Wasser reagirt, und doch wird die Wärmeentwicklung im letzten Falle eine geringere als im ersten. Wird nämlich Magnesium mit Quecksilber durch Erwärmung verbunden, so findet eine sehr beträchtliche Wärmeentwicklung statt, und eben um diese wird diejenige der Zersetzung des Wassers durch das Amalgam geringer als durch das reine Metall; wenn gleichwohl eine schnellere Zersetzung stattfindet, so muss die Ursache derselben in dem Umstande gesucht werden, dass durch das Quecksilber das Anlegen des Magnesiahydrats an das Metall verhindert wird.

Da die Bildungswärme des Wasserdampfes nur 58000^c beträgt und also viel geringer als diejenige des flüssigen Wassers ist, so wird Wasserdampf auch leichter zersetzt werden müssen. Ausser den Metallen, welche flüssiges Wasser zersetzen, können noch Zinn, Eisen, Kadmium, Kobalt und Nickel, deren Oxydationswärme grösser als 58000^c ist, die Zersetzung des Wasserdampfes hervorbringen; während eine solche durch Blei, Kupfer, Quecksilber und die edlen Metalle, deren Oxydationswärme geringer als 58000^c ist, nicht stattfindet. Dagegen werden die Oxyde der letztgenannten Metalle von Wasserstoff unter Wärmeentwicklung zu Metall reducirt; dieselbe beträgt für Kupfer 21000^c, und die starke Wärmeentwicklung bewirkt, dass erwärmtes Kupferoxyd sich im Wasserstoff bis zum Glühen erhitzt, solange bis es voll-

ständig reducirt ist. Auch werden Nickel-, Kobalt- und Eisenoxydul durch Wasserstoff bei höherer Temperatur zu Metall reducirt, während umgekehrt die Metalle den Wasserdampf zersetzen können. Die Oxydationswärme dieser Oxyde liegt der Bildungswärme des Wasserdampfes sehr nahe, und so kann denn die Reaction zwischen Metall, Sauerstoff und Wasserstoff nur von einer sehr geringen Wärmetönung begleitet sein und muss in hohem Grade von der relativen Menge der reagirenden Körper beeinflusst werden.

b. Chlorwasserstoff. Die meisten wasserfreien Chlormetalle haben eine höhere Bildungswärme als diejenige des gasförmigen Chlorwasserstoffs, nur Gold und die Platinmetalle bilden eine Ausnahme. Man konnte deshalb auch eine Zersetzung des gasförmigen Chlorwasserstoffs durch die meisten Metalle erwarten, wie sie auch thatsächlich stattfindet; aber man beobachtet doch keine solche Zersetzung durch Silber und Quecksilber, obgleich die Bildungswärme der Chlorüre derselben, resp. 58760^c und 82550^c, diejenige der zu zersetzenden zwei Molecüle Chlorwasserstoff oder 44000^c weit übertrifft; für diese Abweichung von der allgemeinen Regel ist keine genügende Erklärung aufzustellen, zumal da die Chlorverbindungen der beiden Metalle bei erhöhter Temperatur nicht zersetzt werden.

Die verdünnte wässrige Lösung des Chlorwasserstoffs hat eine Bildungswärme von 78630^c für zwei Molecüle Chlorwasserstoff und wird von derjenigen vieler Chlormetalle in wässriger Lösung überschritten; die entsprechenden Metalle zersetzen demnach auch die Lösung des Chlorwasserstoffs unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Chlormetallen. Für Blei, Thallium, Kupfer, Quecksilber, Silber, Gold, Platin und Palladium ist die Bildungswärme der Chlormetalle kleiner als 78630^c, und diese Metalle zersetzen auch nicht Chlorwasserstoff in verdünnter wässriger Lösung. Da aber die Bildungswärme der Chlorwasserstoffsäure mit der Concentration abnimmt und die Säure also leichter zersetzbar wird, so kann eine Zersetzung der concentrirten Säure durch Metalle stattfinden, welche die verdünnte Säure nicht zu zersetzen vermögen; dies ist der Fall für Blei und Kupfer; das letzte Metall bildet alsdann Kupferchlorür unter Wasserstoffentwicklung, welche bei platinirtem Kupfer sehr lebhaft werden

kann (vergl. Seite 319). Zu beachten ist, dass Quecksilber auch nicht die concentrirte Lösung von Chlorwasserstoff zersetzt, obgleich die Bildungswärme des Quecksilberchlorürs 82550^c beträgt, und also diejenigen der concentrirten Chlorwasserstoffsäure, etwa 69000^c, weit übertrifft.

c. Brom- und Jodwasserstoff. Gegen Brom- und Jodwasserstoff verhalten sich die Metalle ähnlich wie gegen Chlorwasserstoff, nur dass die Bildung der Bromide und Jodide unter Wasserstoffentwicklung leichter stattfindet, als die der Chloride. Die Ursache ist die, dass der Unterschied zwischen der Bildungswärme der Brommetalle und des Bromwasserstoffs (resp. der Jodmetalle und des Jodwasserstoffs) grösser als zwischen derjenigen der Chlormetalle und des Chlorwasserstoffs ist. Die folgende Tabelle giebt einige erläuternde Zahlen.

R	$(R, Cl^2) - (H^2, Cl^2)$	$(R, Br^2) - (H^2, Br^2)$	$(R, J^2) - (H^2, J^2)$
Zn	53210^c	59050^c	61320^c
Cu_2	21750	33090	44600
Hg_2	38550	49410	60520

Da ferner die Bildungswärme des Jodwasserstoffs negativ ist, so wird dieser Körper schon durch schwache Erwärmung gespalten, und die Reaction wird dann diejenige des freien Jods auf das Metall.

In der Form verdünnter wässriger Lösungen verhalten die Säuren beim Abschluss der Luft sich ganz wie die Chlorwasserstoffsäure, wenn sie auf Metalle der Alkalien und der alkalischen Erden, sowie auf Magnesium und die verwandten Metalle, Mangan, Zink, Eisen, Nickel, Kobalt und Kupfer, reagiren. Die Wärmetönung wird in diesen Fällen ganz dieselbe, man mag das Metall in der einen oder der anderen dieser Säuren lösen. Die Ursache dieser Erscheinung liegt darin, dass diese drei Säuren gleich grosse Neutralisationswärme besitzen, wenn die Basis eine den genannten Metallen entsprechende ist (vergl. Seite 290). Dagegen wird die Wärmetönung grösser für die Jod- als für die Bromwasserstoffsäure, und grösser für diese als für die Chlorwasserstoffsäure, wenn Kadmium auf diese Lösungen reagirt, denn

die Neutralisationswärme des Kadmiumoxyds ist grösser für Jod- als für Brom- und für Chlorwasserstoffsäure (vergl. Seite 279 ff.). So ist die Wärmetönung beim Lösen von Kadmium in den drei in Wasser gelösten Säuren

für	Chlorwasserstoffsäure	17620^c
„	Bromwasserstoffsäure	18880
„	Jodwasserstoffsäure	21530.

In dieser Beziehung schliesst sich Kadmium ganz den schweren Metallen, wie Blei, Quecksilber, Silber, Thallium u. s. w. an; so würde einer Lösung von Quecksilber in diesen Säuren unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung der Verbindungen $HgCl_2 . HClAq$ u. s. w.

für	Chlorwasserstoffsäure	— 16850^c
„	Bromwasserstoffsäure	— 4570
„	Jodwasserstoffsäure	+ 11420

entsprechen (vergl. Seite 374).

Die Wärmetönung beim Lösen der erstgenannten Metalle in einer verdünnten Lösung der Wasserstoffsäuren ist für alle drei Säuren gleich gross und beträgt auf jedes entbundene Molecül Wasserstoff

für	Magnesium	108300^c
„	Aluminium	79920
„	Mangan	49370
„	Zink	34210
„	Eisen	21320
„	Kobalt	16190
„	Nickel	15070
„	Zinn	2510.

Die für Kadmium geltenden Werthe sind schon oben mitgetheilt. Diese Zahlen geben ein Bild der Intensität der Reaction für verschiedene Metalle, denn dieselbe verläuft etwa diesen Zahlen entsprechend. Während Magnesium und Aluminium in stürmischer Weise reagiren, ist die Reaction nur sehr langsam bei Kobalt und Nickel, und bei Zinn kaum in stark verdünnter Säure zu beobachten. Für stärkere Lösungen der Säuren wird die

Reaction kräftiger und alsdann auch die Wärmeentwicklung beträchtlicher; so wird dieselbe für eine drei Molecüle H_2O auf ein Molecül HCl, HBr oder HJ enthaltende Säure um etwa 3000^c höher als die oben gegebenen, was für die letzten Glieder der Reihe einen wesentlichen Einfluss ausübt.

d. Schwefelsäure in verdünnter Lösung wird von den Metallen, wie die Wasserstoffsäuren unter Entwicklung von Wasserstoff zersetzt wenn die Bildungswärme des Sulfats ($R, O, SO^3 Aq$) grösser als 68360^c, d. h. als die Bildungswärme des Wassers ist. Ein Vergleich mit den Zahlen der Tabelle 11 Seite 518 zeigt, dass diese Bedingung für alle untersuchten Metalle, ausgenommen Kupfer, Quecksilber, Silber (Gold und Platin) erfüllt ist, so dass demnach auch Blei und Thallium verdünnte Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung zersetzen sollten. Die Reactionswärme wird für die beiden letztgenannten Metalle sehr schwach, so dass sie kaum zu beobachten ist; doch gewinnt sie für weniger verdünnte Säure an Intensität, und so haben wir eben diese Reaction als Grundlage für die Bestimmung der Bildungswärme der Thalliumverbindungen benutzt, wir fanden nämlich, dass, wenn ein Molecül Thallium sich in einer 50 Molecül H_2O enthaltenden Schwefelsäure löst, die Wärmeentwicklung nur 1060^c beträgt, woraus folgt, dass die Bildungswärme des Thalliumsulfats nur um diese Grösse diejenige des Wassers übertrifft (vergl. Seite 348). Ebensowenig wird eine Zersetzung der stark verdünnten Schwefelsäure durch Blei beobachtet; die Wärmeentwicklung, inclusive der Präcipitationswärme des Sulfats, würde nur 5440^c betragen; bei etwas grösserer Concentration und Erwärmung der Flüssigkeit tritt aber die Wasserstoffentwicklung auf (vergl. Seite 335).

Durch Concentration der Schwefelsäure und Erhöhung der Temperatur ändert sich die Reaction; anstatt Wasserstoff tritt bei mehreren Metallen, wie Blei, Kadmium und Zink, eine Entwicklung von Schwefelwasserstoff auf, und zuletzt bei noch höherer Concentration und Temperatur entsteht schweflige Säure. Der letztere Process verläuft für alle Metalle, ausgenommen Gold und Platinmetalle, unter Wärmeentwicklung (vergl. Band II, Seite 500).

Das Verhalten der Metalle zur Schwefelsäure folgt also in allen seinen Hauptzügen den entwickelten dynamischen Principien; doch beobachtet man die eigenthümliche Erscheinung, dass mehrere

Metalle, wie Magnesium, Aluminium und Zink, deren Sulfate eine die des Wassers weit überschreitende Bildungswärme besitzen, doch nicht im reinen Zustande von verdünnter Schwefelsäure gelöst werden; aber durch die Berührung mit einem weniger elektropositiven Körper, wie Kupfer, Platin oder Graphit tritt die Reaction ein und setzt sich fort, so lange die Berührung stattfindet; die Wärmeentwicklung wird selbstverständlich dieselbe, als wenn kein fremder Körper zugegen gewesen wäre. Durch die Berührung des Zinks mit den elektronegativen Körpern wie Platin u. s. w. entsteht unter Mitwirkung der Flüssigkeit ein galvanisches Element; der durch dasselbe entwickelte Strom gewinnt an Intensität, je geringer der Widerstand wird, ist aber sonst von der Grösse der Oberfläche des Metalls unabhängig. Deshalb giebt eine einzelne Berührungsstelle mit dem Platin nur eine schwache Reaction, wird aber die Oberfläche des Metalls mit Platinpulver bedeckt, so wird die Reaction stürmisch, weil alsdann der Widerstand des Stromes zwischen den sich überall berührenden Metallen ein ganz geringer wird. So wächst auch die Geschwindigkeit der Reaction der verdünnten Schwefelsäure auf unreines, bleihaltiges Zink; denn nach und nach in dem Masse wie die Oberfläche durch das ungelöste Blei bedeckt wird, entwickelt sich die besprochene galvanische Wirkung der sich berührenden Körper.

e. Salpetersäure. Da die Neutralisationswärme der Salpetersäure derjenigen der Chlorwasserstoffsäure gleich ist, so würde das Verhalten der verdünnten Salpetersäure zu den Metallen demjenigen der Chlorwasserstoffsäure ganz ähnlich sein und eine Wasserstoffentwicklung zur Folge haben; da aber Wasserstoff stark reducirend auf Salpetersäure einwirkt, so bilden sich je nach der Concentration und Temperatur der Säure verschiedene Reductionsproducte, wie Ammoniak, Hydroxylamin, salpetrige Säure, Stickstoffoxyd, Stickstoffoxydul und Stickstoff. Die Wärmetönung, welche die Reduction der Salpetersäure durch den ausgeschiedenen Wasserstoff veranlasst, und deren Grösse schon Band II, Seite 492 besprochen ist, kommt zu derjenigen der primären Reaction hinzu, und so wird denn die Wärmetönung beim Lösen der Metalle in Salpetersäure eine sehr beträchtliche für alle diejenigen Metalle, welche der Bildungswärme ihrer

ılpetersauren Salze zufolge, eine Wasserzersetzung hervorbringen önnten, und dieses ist der Fall für alle diejenigen Metalle, die ıit verdünnter Chlorwasserstoffsäure Wasserstoff entwickeln. Wäh-ınd z. B. Zink mit Chlorwasserstoffsäure unter Wasserstoffent-ıicklung 34210^c entwickelt, wird die Wärmetönung in der Reaction es Zinks auf stark verdünnte Salpetersäure um 44000^c grösser ür jedes Atom Zink, wenn das Reductionsproduct Ammoniak ist, ınd um 37310^c grösser, wenn sich salpetrige Säure bildet.

Diejenigen Metalle, welche keine Wasserstoffentwicklung mit Chlorwasserstoffsäure zeigen, wie Blei, Kupfer, Quecksilber und ilber, zersetzen die Salpetersäure unter Bildung von Stickstoffoxyd der Stickstoff. Im ersteren Falle erfordert die Zersetzung der Salpetersäure auf jedes für die Oxydation des Metalls anwendbare Atom Sauerstoff 24320^c, denn es ist (N^2O^2, O^3, Aq) gleich 3 mal 24320^c. Nun ist die Bildungswärme der salpetersauren Salze nach der Reactionsformel (R, O, N^2O^5Aq) für alle Metalle, ausgenommen Silber, grösser als 24320^c, und folglich können denn auch Blei, Kupfer und Quecksilber sich in verdünnter Salpetersäure unter Wärmeentwicklung lösen. Für Silber ist aber die Bildungswärme des Nitrats (Ag^2, O, N^2O^5Aq) nur 16780^c oder um 7540^c kleiner als 24320^c; doch muss hier erinnert werden, dass die Werthe nur für stark verdünnte Salpetersäure gültig sind, und dass die Bildungswärme des Nitrats mit der Concentration wächst, die Zersetzungswärme der Salpetersäure dagegen abnimmt, und so würde für concentrirte Salpetersäure erstere die letztere mit 23330^c überschreiten, und der Process also mit dieser beträchtlichen Wärmeentwicklung stattfinden; aber auch schon für eine mässig verdünnte Säure wird der Process unter Wärmeentwicklung vor sich gehen.

---

7. Metallische Niederschläge.

Die Reduction von Quecksilber, Silber und Gold aus ihren Verbindungen durch schweflige Säure, Oxalsäure, Zinnchlorür und Eisenoxydulsalze findet unter Wärmeentwicklung statt, und folgen

diese Reactionen auch wieder den allgemeinen dynamischen Principien. Ebenso ist dieses der Fall, wenn Metalle einander aus Verbindungen verdrängen, und zwar sowohl für Reactionen auf trocknem als auf nassem Wege.

So werden Magnesium und Aluminium durch Natrium aus den entsprechenden Chloriden unter Wärmeentwicklung, resp. 44370^c und 88060^c für jedes Molecül Natrium, abgeschieden, und ebenso ist die Zersetzung des Chlorsilbers durch Quecksilber, diejenige der Lösungen von Kupfersalzen durch Blei, Eisen oder Zink u. s. w. von einer Wärmeentwicklung begleitet. Die Metalle verdrängen einander aus ihren Salzlösungen in der Art, wie es die Grösse der Bildungswärme ihrer fraglichen Verbindungen erfordert, sodass man für die wichtigsten Metalle die Reihenfolge Mg — Mn — Zn — Fe — Cd — Co — Ni — Sn — Pb — Tl — Cu — Hg — Ag — Au, erhält. Die Wärmeentwicklung kann jedoch bei der Benutzung von Magnesium, Mangan und Zink zur Abscheidung der anderen Metalle grösser werden, als die Differenz zwischen der Bildungswärme der entsprechenden Verbindungen. Die Ursache dieser Erscheinung ist die, dass die genannten Metalle sich auf Kosten des Wassers zu oxydiren vermögen; sobald z. B. Zink sich mit Kupfer durch die Reduction eines Kupfersalzes bedeckt, entsteht eine galvanische Combination, durch welche Wasser zersetzt wird, und gleichzeitig mit der fortwährenden Präcipitation von Kupfer findet dann auch eine Entwicklung von Wasserstoff statt, obgleich diese oft, durch das ausgeschiedene Metall zurückgehalten, nicht sichtbar wird. Da nun eine grössere Menge Zink gelöst wird, als dem ausgeschiedenen Kupfer äquivalent ist, so wird selbstverständlich auch die Wärmeentwicklung grösser, als die, welche der ausgeschiedenen Kupfermenge entsprechen würde, wenn die Nebenwirkung nicht eingetreten wäre. Dagegen wird die Wärmeentwicklung die der Theorie entsprechende, wenn man zur Reduction ein Metall wählt, durch welches keine Wasserzersetzung unter diesen Bedingungen stattfindet, wie Zinn, Blei oder Thallium; aber auch Eisen, Kobalt und Nickel geben eine fast normale Reaction, weil dieselben unter diesen Umständen fast keine Zersetzung des Wasser hervorbringen. Versucht man jedoch Eisen, Kobalt und Nickel durch ein mehr elektropositives Metall, wie Zink, aus ihren Lösungen auszuscheiden,

so findet gewöhnlich keine solche Reduction statt, sondern das Zink löst sich langsam unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von basischen Salzen, weil das Wasser leichter als das Metallsalz zersetzt wird.

---

8. Zersetzung von Oxyden durch Chlor und Kohlenstoff oder Kohlenoxyd.

Mehrere wasserfreie Chlorverbindungen, wie die des Aluminiums, Chroms, Siliciums und Titans, werden aus den Oxyden durch Zersetzung derselben mit Chlor und Kohlenstoff erhalten. Eine Untersuchung der Wärmephänomene zeigt, dass weder Chlor noch Kohlenstoff eine Zersetzung dieser Oxyde unter Wärmeentwicklung hervorbringen kann, und die Zersetzung erfolgt auch nicht; wenn dagegen die beiden Körper gleichzeitig auf das Oxyd reagiren, so wird die Summe der Affinitäten, einerseits des Chlors zum elektropositiven Bestandtheil, andererseits des Kohlenstoffs zum Sauerstoff, grösser als diejenige der Bestandtheile der zu zersetzenden Verbindung, und die Zersetzung vollzieht sich mit Wärmeentwicklung. Das zu zersetzende Oxyd sei RO und bilde durch Chlor und Kohlenstoff RCl_2 und $\frac{1}{2}CO_2$, alsdann ist die Reactionswärme

$$V = (R, Cl^2) - (R, O) + \tfrac{1}{2}(C, O^2).$$

Wenn wir nun die Bildungswärme der Kohlensäure gleich 96960^c setzen, so wird die Wärmetönung der Reaction für jedes Atom Sauerstoff, welches die zu zersetzende Verbindung enthält,

$$V = 48480^c + (R, Cl^2) - (R, O).$$

Die Differenz zwischen der Bildungswärme der Verbindungen RCl_2 und RO ist für Silicium, Titan und Aluminium bekannt (vergl. Seite 532) und beträgt auf ein Atom Sauerstoff bezogen, resp. -24360^c, -19165^c und -22320^c; folglich wird V oder die Wärmetönung der Reaction positiv; so wird sie für die Bildung von einem Molecül Al_2Cl_6

$$3 . V = 3 . 48480^c - 3 . 22320^c = 78480^c,$$

und ebenso für ein Molecül $SiCl_4$

$$2\,V_1 = 2.48480^c - 2.24360^c = 48240^c.$$

Die Reaction ist also von einer beträchtlichen Wärmeentwicklung begleitet, die jedoch factisch etwas geringer als die gefundenen Werthe ausfällt, weil die Verdampfungswärme der Chlorverbindungen, welche bei dem Processe als dampfförmige Körper auftreten, dieselbe erniedrigt.

Diese Methode zur Darstellung von Chloriden, welche zuerst von Oersted zur Bildung des Chloraluminiums benutzt wurde, ist kürzlich von Riban (Bulletin soc. chim. Band 39, Seite 14) dadurch abgeändert und für gewisse Zwecke verbessert worden, dass Kohlenoxyd anstatt Kohlenstoff benutzt wird; der Process wird dann

$$V = (R, Cl^2) - (R, O) + (CO, O),$$

und da der letzte Werth (CO, O) gleich 67960^c ist, so wird die Wärmeentwicklung in diesem Processe um 19480^c für jedes Sauerstoffatom grösser, als durch die Benutzung von Kohlenstoff. So wird die Wärmeentwicklung z. B. für die Bildung von Al_2Cl_6 aus Al_2O_3 auf 136920^c erhöht, und die Reaction verläuft selbstverständlich dann sehr glatt und leichter als bei der Benutzung des Kohlenstoffs als Reductionsmittel.

---

9. Zersetzungen durch erhöhte Temperatur.

Die alltägliche Erfahrung lehrt, dass viele Verbindungen, die bei niedriger Temperatur sehr stabil sind, durch die Einwirkung stark erhöhter Temperaturen zersetzt werden. Eine solche Zersetzung erfolgt dann meistens unter Wärmeabsorption, nur wenn eine Umsetzung in der Art stattfindet, dass stärkere Affinitäten befriedigt werden, ist die Zersetzung von einer Wärmeentwicklung begleitet. Während z. B. oxalsaurer Kalk in der Hitze unter Wärmeabsorption in kohlensauren Kalk und Kohlenoxyd gespaltet wird, zersetzt sich das oxalsaure Silberoxyd in explosiver Weise und unter starker Wärmeentwicklung in Silber

und Kohlensäure; in dem letzten Falle wird nämlich durch die secundäre Wirkung (Oxydation des Kohlenoxyds durch den Sauerstoff des Silberoxyduls) eine beträchtliche Wärmemenge entbunden, wodurch die Wärmeabsorption der normalen Zersetzung überschritten wird.

Die Grösse der Wärmeabsorption entspricht für die gleiche Zersetzung analoger Körper gewöhnlich der zur Zersetzung nöthigen Temperatur; je stärker die Verbindung erhitzt werden muss, um die Zersetzung zu bewirken, desto grösser zeigt sich auch die fragliche Wärmeabsorption. So werden die kohlensauren Salze der alkalischen Erden durch Glühen derselben zersetzt; die Wärmeabsorption beträgt auf ein Molecül

kohlensaures	Bleioxyd	22580^c
„	Kalk	42520
„	Strontian	55770
„	Baryt	62220.

Nun wird von diesen Salzen das Bleisalz leicht, schwerer das Kalk- und Strontiansalz, das Barytsalz erst in sehr hoher Temperatur in Kohlensäure und Metalloxyd gespalten, was mit der ungleichen Wärmeabsorption im Einklange steht. Ebenso werden die salpetersauren Salze derselben Basen in höherer Temperatur zersetzt; nimmt man als Zersetzungproduct RO,O und N^2O^4 an, so wird die Wärmeabsorption der Spaltung für

salpetersaures	Bleioxyd	59170^c
„	Kalk	75710
„	Strontian	95390
„	Baryt	106010.

Die für die Zersetzung nöthige Temperatur liegt auch hier um so höher, je grösser die Wärmeabsorption ist, so dass die Stabilität der Verbindung mit der zu überwindenden Affinität, insofern diese durch die Wärmetönung ausgedrückt wird, gleichen Schritt hält, was auch in vielen anderen Zersetzungen beobachtet wird und den dynamischen Principien entspricht.

Eine Vergleichung der Zersetzungswärme der salpetersauren mit denjenigen der kohlensauren Salze derselben Basen zeigt, dass sie für die letzteren weit geringer als für die erstgenannten ist,

obgleich die zur Zersetzung nöthige Temperatur durchschnittlich beträchtlich höher im letzten als im ersten Falle ist. Es ergiebt sich also, dass ausser der zu überwindenden, durch die Bildungswärme ausgedrückten Affinität auch die Constitution der Verbindung einen Einfluss auf die Zersetzungstemperatur ausübt.

Wenn wir auch die Ursache der Zersetzung solcher Verbindungen durch erhöhte Temperatur nicht erkennen können, so stimmt doch die Erscheinung mit der Auffassung überein, dass wenn überhaupt eine solche Wirkung der Wärme stattfindet, wie es die Erfahrung lehrt, so muss doch die Stabilität der Verbindungen caeteris paribus von der Bildungswärme abhängig sein. Schwieriger ist aber eine scheinbar hinreichende Erklärung für andere in höherer Temperatur stattfindende Processe aufzufinden. So dient sehr häufig zur Darstellung von Metallen bei metallurgischen Arbeiten die Zersetzung der kohlensauren Salze oder der Oxyde durch Kohlenstoff bei erhöhter Temperatur. Diese Processe wie die Darstellung von Mangan, Zink, Kadmium, Zinn, Eisen, Natrium u. s. w., sind von einer beträchtlichen Wärmeabsorption begleitet. So erfordert eine Zersetzung des Eisenoxyds, des Zinnoxyds und Kadmiumoxyds für jedes Atom Sauerstoff des Oxyds eine Wärmemenge von etwa 66000^c, während Kohlenstoff durch Aufnahme von ein Atom Sauerstoff nur 29000^c oder 48480^c entwickelt, je nachdem es Kohlenoxyd oder Kohlensäure bildet. Nun könnte man wohl annehmen, dass der Kohlenstoff die für seine Dissociation und Vergasung nöthige Wärmemenge, etwa 38380^c (vergl. Band II, Seite 110), direkt der von aussen hinzugeführten Wärme entnehmen könne, wodurch derselbe bei der Oxydation für jedes Atom Sauerstoff 67960^c entwickeln würde, und so würde dann die Zersetzung der nur etwa 66000^c erfordernden Oxyde erklärt sein; aber bekanntlich kann auch Zinkoxyd und Manganoxyd durch Kohlenstoff reducirt werden, und die Bildungswärme dieser beiden Oxyde beträgt resp. 82680^c und 94770^c, überschreitet demnach weit die für den vergasten Kohlenstoff gefundene Oxydationswärme 67960^c. Ferner erfordert eine Zersetzung von kohlensaurem Natron durch Kohle in Natrium, Sauerstoff und Kohlensäure eine Wärmemenge von 175680^c, während der zur Reduction benutzte Kohlenstoff nur 67960^c durch seine Verbindung mit Sauerstoff entbinden kann; der Process, die Darstellung

von Natrium aus dem kohlensauren Salze desselben durch Kohle, findet also thatsächlich unter einer Absorption von über 100000° statt. Eine Erklärung dieser und mehrerer anderer Erscheinungen, welche die Reaction der Körper bei sehr hoher Temperatur darbieten, dürfte wohl jetzt nicht ohne Aufstellung unbegründeter Hypothesen aufzufinden sein, und ist es demnach rathsamer, sie der Zukunft vorzubehalten.

II.

Aenderung der Affinität und der Wärmetönung mit dem Atomgewichte der Metalle.

Zweifellos sind die chemischen Eigenschaften der Elemente von dem Atomgewichte derselben abhängig, doch möchten die jetzigen Bestrebungen die Eigenschaften der Elemente ausschliesslich aus dem grösseren oder geringeren Atomgewichte derselben abzuleiten, resultatlos sein. Dagegen zeigt die Erfahrung unverkennbar, dass innerhalb einer Gruppe von verwandten Elementen, wie Schwefel, Selen und Tellur, Chlor, Brom und Jod, Calcium, Strontium und Baryum, sich die Eigenschaften der Elemente regelmässig mit dem Atomgewichte ändern, und dass solche Elemente sich gewissermassen wie Glieder homologer Reihen von Radikalen verhalten. Wir wollen jetzt untersuchen, ob auch die Wärmephänomene der Elemente solcher Gruppen Uebereinstimmungen darbieten.

---

1. Verhalten der Magnesium-, Calcium-, Strontium- und Baryumverbindungen zum Wasser.

Keine der untersuchten Gruppen von Metallen zeigt die Abhängigkeit der Eigenschaften und der Affinitätsphänomene von dem Moleculargewichte in so deutlicher und consequenter Weise,

wie die Gruppe der alkalischen Erdmetalle. Nach dem Atomgewichte der Metalle geordnet, bilden diese bekanntlich folgende Reihe:

Mg	Ca	Sr	Ba
24	40	88	137,

und eben in diesem Sinne ändern sich sowohl die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Verbindungen, wie auch die Wärmetönungen, welche den analogen Reactionen entsprechen.

Die Oxyde dieser Metalle zeigen eine ungleich grosse Affinität zum Wasser; denn Magnesiahydrat wird schon bei niederer Temperatur zersetzt, Kalkhydrat in der Rothglühhitze, während Strontian- und Barythydrat bedeutend höhere Temperaturen zur Zersetzung erfordern. Eben in demselben Sinne ändert sich auch die Wärmetönung der Hydratbildung; denn es ist:

$$(MgO, H^2O) = 3000^c?$$
$$(CaO, H^2O) = 15540$$
$$(SrO, H^2O) = 17700$$
$$(BaO, H^2O) = 22260.$$

Die Hydrate dieser Metalle sind in Wasser ungleich löslich; Magnesiahydrat ist fast unlöslich, Kalkhydrat sehr schwer löslich, Strontianhydrat leichter und Barythydrat am leichtesten löslich. Für die Wärmetönung beim Lösen der Hydrate in Wasser fanden wir:

$$(MgO^2H^2, Aq) = 0^c$$
$$(CaO^2H^2, Aq) = 2790$$
$$(SrO^2H^2, Aq) = 11640$$
$$(BaO^2H^2, Aq) = 12260.$$

Folglich wächst auch hier, wie oben, die Wärmetönung mit dem Moleculargewicht; für die Oxyde und die Oxydhydrate dieser Metalle ist demnach die Affinität zum Wasser, so wie auch die Wärmetönung bei der Reaction des Wassers auf dieselben um so grösser, je höher das Moleculargewicht der Verbindung ist.

Die Chlor-, Brom- und Jodverbindungen dieser Metalle zeigen ein ganz entgegengesetztes Verhalten; denn für diese ändert sich die Affinität zum Wasser, so wie auch die Wärmetönung bei der Reaction des Wassers in der Art, dass sie für jede Gruppe um so grösser wird, je kleiner das Molecular-gewicht der Verbindung ist. Unter den wasserfreien Chlorverbindungen ist Magnesiumchlorid am stärksten, Baryumchlorid am schwächsten hygroskopisch, und während die drei ersten Glieder dieser Gruppe sechs Molecüle Wasser binden können, nimmt das Baryumchlorid, so wie auch das Bromid des Baryums nur zwei Molecüle Wasser auf, was schon eine schwächere Affinität zum Wasser andeutet. Die Wärmetönung bei der Aufnahme von Krystallisationswasser wird ebenfalls um so kleiner, je grösser das Atomgewicht des Metalls der Verbindung; nämlich

$(Mg Cl^2, 6 H^2 O) = 32970^c$	
$(Ca Cl^2, 6 H^2 O) = 21750$	$(Ca Br^2, 6 H^2 O) = 25600^c$
$(Sr Cl^2, 6 H^2 O) = 18640$	$(Sr Br^2, 6 H^2 O) = 23330$
$(Ba Cl^2, 2 H^2 O) = 7000$	$(Ba Br^2, 2 H^2 O) = 9110.$

Man darf freilich die Hydratationswärme des Baryumchlorids nicht unmittelbar mit derjenigen der anderen Metalle vergleichen, denn die Verbindungen der letzteren enthalten vier Molecüle Wasser mehr als diejenigen des Baryums, und die latente Wärme des aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeführten Wassers vermehrt demnach die Wärmetönung. Ziehen wir aber für jedes Molecül Wasser 1440^c wegen der latenten Wärme desselben ab, so zeigt doch das Baryumchlorid und Baryumbromid eine um resp. 5880 und 8460^c geringere Hydratwärme, als das entsprechende Strontiumhaloid.

Die krystallisirten wasserhaltigen Haloidverbindungen verhalten sich ferner zum Wasser ähnlich wie die wasserfreien Verbindungen; ihre Affinität zum Wasser nimmt mit dem wachsenden Atomgewicht des Metalls ab. Von den Chlorverbindungen mit sechs Molecülen Wasser zeigt Chlormagnesium die stärkste Affinität zum Wasser, es zerfliesst selbst in ziemlich trockner Luft und verliert kein Wasser in ganz trockner Luft; krystallisirtes Chlorcalcium kann dagegen längere Zeit hindurch

mit halbtrockener Luft in Berührung sein, ohne sich zu verändern, während es in feuchter Luft zerfliesst und in trockner Luft sehr stark verwittert; Chlorstrontium dagegen ist luftbeständig und das zwei Molecüle Wasser enthaltende Chlorbaryum verwittert an der Luft. Dieses Verhalten stimmt auch mit der Lösungswärme der wasserhaltigen Haloidverbindungen überein; denn diese ist um so grösser, je kleiner das Atomgewicht des Metalls ist. Ich habe oben gefunden:

$(Mg\,Cl^2 . 6\,H^2O, Aq) = +2950^c$	
$(Ca\,Cl^2 . 6\,H^2O, Aq) = -4340$	$(Ca\,Br^2 . 6\,H^2O, Aq) = -1090^c$
$(Sr\,Cl^2 . 6\,H^2O, Aq) = -7500$	$(Sr\,Br^2 . 6\,H^2O, Aq) = -7220$
$(Ba\,Cl^2 . 2\,H^2O, Aq) = -4930$	$(Ba\,Br^2 . 2\,H^2O, Aq) = -4130.$

Die Magnesium-, Calcium- und Strontiumverbindungen bestätigen unmittelbar das Gesetz, weil sie dieselbe Wassermenge enthalten. Um die Baryumverbindungen mit jenen vergleichen zu können, muss man die latente Wärme des Krystallwassers, nämlich 1440^c für jedes Molecül Wasser, hinzuaddiren, und die Lösungswärme für die beiden Gruppen wird dann:

Mg	$+11590^c$	und	—
Ca	$+4300$		$+7550^c$
Sr	$+1140$		$+1420$
Ba	-2050		$-1250.$

Die Wärmetönung nimmt demnach vom Magnesium zum Baryum ab, d. h. sowohl die wasserfreien als die wasserhaltigen Haloidverbindungen zeigen eine geringere Affinität zum Wasser und eine geringere Wärmetönung bei der Reaction des Wassers auf dieselbe, je grösser das Atomgewicht des Metalls ist. —

Vergleicht man ferner die Wärmetönung der Chlorverbindungen mit denen der Brom- und Jodverbindungen, so beobachtet man auch eine regelmässige Aenderung der Wärmetönung, die dann mit dem Atomgewicht der elektronegativen Bestandtheile wächst; sie ist am kleinsten für die Chlor-, am grössten für die Jodverbindung desselben Metalls, was deutlich aus der in den

Tabellen enthaltenen Lösungswärme und Hydratationswärme dieser Verbindungen hervorgeht; z. B.

$$(Ca\,Cl^2, Aq) = 17410^c$$
$$(Ca\,Br^2, Aq) = 24510$$
$$(Ca\,J^2, Aq) = 27690.$$

Auch stimmt dies mit der Beobachtung überein; denn von den Haloidverbindungen dieser Metalle hat die Chlorverbindung die geringste und die Jodverbindung die grösste Affinität für Wasser. Während $BaCl_2 . 2H_2O$ keine Feuchtigkeit aus der Luft aufnimmt, zerfliesst das $BaJ_2 . 7H_2O$ schnell in feuchter Luft; ebenso ist das $CaCl_2 . 6H_2O$ luftbeständig in halbfeuchter Luft, während die entsprechende Jodverbindung selbst im Trockenkasten zerfliesst, wenn die Luft desselben nicht ganz wasserfrei ist.

Die salpetersauren Salze dieser Metalle verhalten sich gegen Wasser wie die Haloidverbindungen; d. h. die Affinität zum Wasser wird um so geringer, je grösser das Atomgewicht des Metalls ist. Schon der verschiedene Wassergehalt spricht hierfür; Magnesiumnitrat krystallisirt mit sechs Molecülen Wasser, Calciumnitrat mit vier, Strontiumnitrat je nach der Temperatur mit vier Molecülen Wasser[1]) oder wasserfrei, während Baryumnitrat stets wasserfrei ist. Ferner ist das Magnesiumsalz in ganz trockner Luft beständig, während das Calciumsalz verwittert, und das Strontiumsalz verwittert schon in feuchter Luft. Auch die Löslichkeit in Wasser nimmt vom Magnesium- zum Baryumsalz ab. Die Wärmetönung bei der Hydratbildung stimmt auch hier mit dem chemischen Verhalten des Salzes überein; z. B.

$$(Ca\,N^2O^6, 4\,H^2O) = 11200^c$$
$$(Sr\,N^2O^6, 4\,H^2O) = 7670;$$

[1]) Zur Darstellung des Salzes, $Sr\,N_2\,O_6 . 4\,H_2\,O$, verfährt man am zweckmässigsten in folgender Weise: Das wasserfreie Salz wird mit der zur Hydratbildung nöthigen Wassermenge im Mörser zusammengerieben, und das gebildete Hydrat alsdann mit so viel Wasser bis 30° erwärmt, dass eine concentrirte Lösung entsteht. Die filtrirte Lösung setzt bei langsamer Erkaltung das Salz rein und in reichlicher Menge ab.

ferner die Lösungswärme des Hydrats:

	Direkte Messung	Nach Abzug der latenten Wärme des Wassers.
$(Mg N^2 O^6 . 6 H^2 O, Aq)$	— 4220^c	+ 4420^c
$(Ca N^2 O^6 . 4 H^2 O, Aq)$	— 7250	— 1490
$(Sr N^2 O^6 . 4 H^2 O, Aq)$	— 12300	— 6540,

und diejenigen der wasserfreien Salze:

$$(Ca N^2 O^6, Aq) = + 3950^c$$
$$(Sr N^2 O^6, Aq) = - 4620$$
$$(Ba N^2 O^6, Aq) = - 9400.$$

Demnach ändert sich die Wärmetönung bei der Reaction des Wassers auf die salpetersauren Salze dieser vier Metalle in der Art, dass je grösser das Atomgewicht des Metalls, desto geringer die absolute Wärmetönung wird; d. h. sie erhält einen positiv geringeren oder negativ höheren Zahlenwerth.

Auch die schwefelsauren Salze zeigen dasselbe Verhalten Wasser gegenüber, wie die Haloidverbindungen und Nitrate. Mit dem wachsenden Atomgewicht des Metalls wird die Löslichkeit der Sulfate geringer, und ebenfalls auch der Wassergehalt. Dieses stimmt mit den thermischen Resultaten überein, da wir oben folgende Werthe für die Lösungswärme gefunden haben:

	Direkte Messung.	Nach Abzug der latenten Wärme des Wassers.
$(Mg S O^4 . 7 H^2 O, Aq)$	— 3800^c	+ 6280^c
$(Ca S O^4 . 2 H^2 O, Aq)$	— 300	+ 2580
$(Sr S O^4, Aq)$	0	0
$(Ba S O^4, Aq)$	— 5580	— 5580

Die Wärmetönung hat ebenfalls hier den grössten Werth für die Magnesium-, den kleinsten für die Baryumverbindung, und ändert sich demnach für alle bis jetzt untersuchten Verbindungen dieser Metalle die Affinität zum Wasser und die Wärmetönung bei der Reaction des Wassers auf diese Verbindungen in regelmässiger Weise mit dem Atomgewicht des Metalls der Verbindung.

2. Bildungswärme der Haloidverbindungen, der Nitrate, Sulfate und Oxyde des Magnesiums, Calciums, Strontiums und Baryums.

Die Bildungswärme der bis jetzt untersuchten Verbindungen dieser vier Metalle zeigt eine ähnliche regelmässige Abhängigkeit von dem Atomgewicht des Metalls, wie die Wärmetönung bei der Reaction des Wassers auf die Verbindungen derselben. Zwar ist die Oxydationswärme des Baryums noch nicht genügend genau bestimmt; aber der von mir oben angenommene Werth wird sich schwerlich weit von dem wahren entfernen, denn die Uebereinstimmung der aus diesem Werthe abgeleiteten mit den entsprechenden der anderen drei Metalle bürgt dafür.

Aus den Resultaten meiner Untersuchungen geht deutlich hervor, dass die Bildungswärme der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen, ebenso wie diejenigen der Sulfate und Nitrate der vier Metalle gleichzeitig mit dem Atomgewicht des Metalls wächst; für Verbindungen mit demselben elektronegativen Glied ist demnach die Wärmetönung um so grösser, je höher das Moleculargewicht der Verbindung. Für die wasserfreien Chlorverbindungen ändert sich die Bildungswärme von 151010^c für Magnesium bis 194740^c für Baryum, diejenige der wasserfreien Sulfate (R, O^2, SO^2) von 231230^c bis 266990^c.

Gleichzeitig folgt auch, dass die Bildungswärme der Chlorverbindungen grösser als diejenige der Bromverbindungen, die der letzteren grösser als die der Jodverbindungen ist, eine Erscheinung, welche sich überall bei den Haloidverbindungen wiederholt; nur die Sauerstoffverbindungen des Chlors, Broms und Jods zeigen eine Ausnahme, indem für diese das Jod die grösste, das Brom die kleinste Wärmetönung hat.

Die Bildungswärme der Haloidverbindungen und diejenige der untersuchten Salze dieser Metalle ändert sich also mit dem Moleculargewicht im entgegengesetzten Sinne, wie die Wärmetönung der Reaction des Wassers auf dieselben Verbindungen. Jene wächst mit dem Atomgewicht des Metalls; diese wird um

so kleiner, je grösser das Atomgewicht des Metalls; jene ist am grössten für die Chlor-, am kleinsten für die Jodverbindungen, während für die Reactionen des Wassers das umgekehrte Verhalten stattfindet. In jeder Gruppe dieser analogen Verbindungen, die entweder dasselbe elektronegative, oder dasselbe elektropositive Glied enthalten, wird die Affinität zum Wasser um so kleiner, je grösser die Bildungswärme der Verbindung ist.

Die Bildungswärme der Oxyde, so wie diejenige der Hydrate scheint dagegen nur wenig von dem Atomgewicht abhängig zu sein; für Magnesiumoxyd ist die Bildungswärme 146000^c, für Calciumoxyd 130900^c, für Strontium- und Baryumoxyd resp. 128440^c und 124240; dieser Unterschied verschwindet aber in der Bildungswärme der Hydrate wegen der ungleich grossen Wärmetönung bei der Aufnahme des Hydratwassers, und wird im Mittel 147000^c.

Ebenfalls ist die Neutralisationswärme der in Wasser gelösten Hydrate unabhängig vom Moleculargewicht und ändert sich nur mit der Natur der Säure.

Die Untersuchung führt also zu dem Resultat, dass sowohl die Eigenschaften, als auch die Wärmetönungen der Verbindungen der vier Metalle, Mg, Ca, Sr, Ba, sich regelmässig mit dem Atomgewicht der Metalle ändern, und zwar:

a. mit dem wachsenden Atomgewicht des Metalls nimmt zu
   - α. die Stabilität der Oxydhydrate und die Wärmetönung bei der Aufnahme des Hydratwassers,
   - β. die Löslichkeit der Hydrate in Wasser und die Lösungswärme derselben,
   - γ. die Bildungswärme der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen, der Nitrate und der Sulfate;

b. mit dem wachsenden Atomgewicht des Metalls nimmt ab:
   - α. die Affinität der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen, der Nitrate und der Sulfate zum Wasser, so wie auch die Menge des Krystallwassers und die Wärmetönung bei der Aufnahme desselben,

β. die Löslichkeit und die Lösungswärme derselben Verbindungen und ihre Zerfliessbarkeit in feuchter Luft;

c. vom Atomgewicht des Metalls ist dagegen unabhängig:

α. die Neutralisationswärme der in Wasser gelösten Hydrate,

β. die totale Bildungswärme der Hydrate, d. h. (R, O, H^2O).

Für die Chlor-, Brom- und Jodverbindungen desselben Metalls beobachtet man bei wachsendem Atomgewicht des elektronegativen Radicals

eine Zunahme der Affinität zum Wasser und der Wärmetönung bei der Aufnahme des Krystallwassers, ferner der Löslichkeit und der Lösungswärme der krystallisirten, wasserhaltigen Verbindung, so wie auch ihrer Zerfliessbarkeit in feuchter Luft; dagegen

eine Abnahme der Bildungswärme der Haloidverbindungen; diese ist am grössten für das Chlormetall, am kleinsten für das Jodmetall.

---

3. Vergleichung des Bleioxydes mit den alkalischen Erden.

Bleioxyd bildet mehrere Salze, die bezüglich der Zusammensetzung und Krystallform denjenigen der alkalischen Erden, besonders des Baryts und Strontians sehr ähnlich sind; so sind die wasserfreien Carbonate und Sulfate dieser beiden Basen schwer löslich, wie diejenige des Bleioxyds und isomorph mit denselben; weitere Uebereinstimmungen zeigen die wasserfreien, isomorph krystallisirenden Nitrate des Baryts, des Strontians und des Bleis, ferner sind wasserhaltige Baryumacetate und wasserhaltiges Strontiumdithionat, bei gleicher Zusammensetzung mit den entsprechenden Bleioxydsalzen auch mit diesen isomorph u. s. w. Man konnte demnach erwarten, dass sich auch in thermischer Richtung eine Beziehung zwischen Bleioxyd und den alkalischen Erden herausstellen würde.

Das Atomgewicht des Bleies ist 207, also beträchtlich höher als dasjenige des Baryums (137); demnach sollte nach Punkt a. Seite 562 die Stabilität des Hydrats, des Bleioxyds und seine Hydratwärme, sowie die Löslichkeit des Hydrats und seine Lösungswärme grösser sein, als diejenige des Barythydrats, was aber mit der Erfahrung nicht übereinstimmt; denn bekanntlich wird Bleioxydhydrat sehr leicht zersetzt und ist dasselbe nur sehr wenig löslich. Ebenfalls ist die Bildungswärme der Haloidverbindungen, des Sulfats und des Nitrats beträchtlich geringer, während sie nach Punkt a grösser als diejenige der Baryumverbindungen sein sollte.

Dagegen zeigt sich im Verhalten der Haloidverbindungen, der Nitrate und der Sulfate ein Anschliessen des Bleis an die alkalischen Erdmetalle; denn die genannten Verbindungen des Bleis sind wasserfrei, was in Anbetracht der höheren Atomgewichte desselben mit dem sub b Seite 562 aufgestellten Satze übereinstimmt.

4. Verhalten der Lithium-, Natrium- und Kaliumverbindungen.

Wenn auch die chemischen Eigenschaften analoger Verbindungen der Alkalimetalle sich etwas weiter von einander entfernen, als diejenigen der Verbindungen der alkalischen Erdmetalle, so ist doch die Analogie dieser Metalle unverkennbar. Eine Vergleichung der Wärmephänomene der Alkalimetalle zeigt nun, dass eine ähnliche Abhängigkeit der Wärmetönung von dem Atomgewichte, wie für die alkalischen Erdmetalle nachgewiesen wurde, auch für die Alkalimetalle stattfindet. Nach dem Atomgewichte geordnet, bilden die Alkalimetalle folgende Reihe

Li	Na	K	Rb	Cs
7	23	39	85	133,

und die Wärmetönungen sollten sich also auch in diesem Sinne ändern. Die Untersuchung umfasst nur die drei ersten Glieder

der Reihe, aber die Wärmephänomene folgen ganz denselben Gesetzen, wie die der alkalischen Erdmetalle. Nach Punkt a, β und γ wächst mit dem Atomgewichte die Lösungswärme der Hydrate, sowie die Bildungswärme der Haloidverbindungen, der Nitrate und der Sulfate; dieses ist auch für Natrium und Kalium überall der Fall, während die Bildungswärme des Nitrats und Sulfats des Lithiums wenig abweicht; nach den Tabellen Seite 505 ff. ist z. B.

	R = Li	R = Na	R = K
(R O H, Aq)	—	9940^c	13290^c
(R, Cl)	93810^c	97690	105610
(R, Br)	—	85770	95310
(R, J)	—	69080	80130
(R, O, N O^3)	113620	113260	121490
(R^2, O^2, S O^2)	263090	257510	273560.

Ebenfalls sollte nach Punkt b, β die Lösungswärme der Haloidverbindungen, der Nitrate und Sulfate vom Lithium zum Kalium geringer werden, was ebenfalls mit sämmtlichen Beobachtungen im Einklang ist, denn nach den Tabellen wird:

	R = Li	R = Na	R = K
(R Cl, Aq)	+ 8440^c	— 1180^c	— 4440^c
(R Br, Aq)	—	— 190	— 5080
(R J, Aq)	—	+ 1220	— 5110
(R N O^3, Aq)	+ 300	— 5030	— 8520
(R^2 S O^4, Aq)	+ 3410	+ 460	— 6380.

5. Vergleichung des Thalliumoxyduls mit den Alkalien.

Bekanntlich hat Thalliumoxydul viele Eigenschaften und Verbindungen aufzuweisen, die an diejenigen der Alkalien erinnern, z. B. die Löslichkeit, die Zusammensetzung und der starke alkalische Charakter des Hydrats und des Carbonats, sowie die Isomorphie vieler Thalliumoxydulsalze mit den entsprechenden Kalisalzen; auch wird man sich erinnern, dass dasselbe mit den starken Säuren neutral reagirende Salze bildet, und dass seine Neutralisationswärme derjenigen der Alkalien ganz gleich ist.

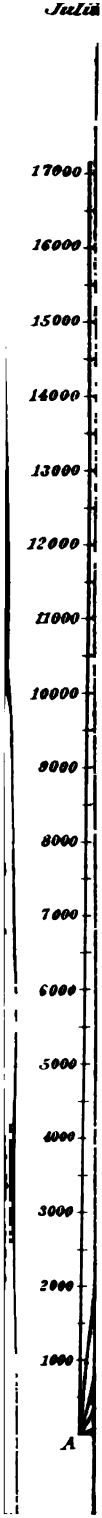
Die ausgedehnte thermische Untersuchung über die Thalliumverbindungen (Seite 338—355) ermöglich eine Vergleichung der Wärmephänomene des Thalliums mit denjenigen der Alkalien. Das Atomgewicht des Thalliums, ist 204 und würde Thallium das äusserste Glied der Gruppe der Alkalimetalle bilden, ebenso wie Blei dasjenige der alkalischen Erdmetalle. Eine Vergleichung der Wärmephänomene zeigt nun, dass Thallium sich zu den Alkalimetallen ganz, wie Blei den alkalischen Erdmetallen gegenüber verhält; nämlich dass es ebenso wie Blei nicht die unter a (Seite 562) enthaltenen Erscheinungen zeigt, wohl aber die der Rubrik b.

Schon seit langer Zeit hatte man erkannt, dass unter den Haloidverbindungen die Chlorverbindungen die grösste und die Jodverbindungen die kleinste Bildungswärme besitzen; meine Untersuchungen haben zahlreiche neue Beispiele dieser Art nachgewiesen, aber gleichzeitig dargelegt, dass die Sauerstoffverbindungen der Halogene eine Ausnahme bilden; denn die Bildungswärme der Jodverbindung ist hier die grösste, diejenige der Bromverbindung die kleinste. Ferner haben wir Seite 213 ff. gesehen, dass die Lösungswärme analoger Haloidverbindungen der Metalle sich mit dem Atomgewicht des Haloids ändert, jedoch in verschiedener Weise für verschiedene Gruppen von Metallen.

auch fanden wir Seite 531 ff., dass der Unterschied der Bildungswärme der Chloride und Oxyde analoger Elemente sich in constanter Weise mit dem Atomgewichte derselben ändern. Fassen wir nun diese Beobachtungen mit den oben besprochenen zusammen, so folgt, dass für analoge Verbindungen eine bemerkenswerthe Abhängigkeit zwischen den Wärmephänomenen und den Atomgewichten der Bestandtheile stattfindet, dass sie sich aber verschieden je nach der Art der Verbindungen gestaltet.

Druckfehler und Berichtigungen.

Band I Seite 64 Zeile 13: Na^3 l. NH^3.
„ „ 88 „ 2 bis 6 anstatt 50, 100, 200, 50, 100
lies 100, 200, 400, 100, 200.
„ „ 316 „ 5: 31268 l. 31168.
„ „ 349 „ 2 v. u.: 2960^c (Hess) l. 4400^c (Thomsen).
„ „ 370 „ 9 v. u.: 11272 l. 11316.
„ „ 386 „ 4 v. u.: 24750 l. 25750.
„ „ 418 „ 14 v. u.: 23820 l. 24220 / 20320 l. 20620 } cfr. Bd. III S. 282 ff.
„ „ 418 „ 9 v. u.: 6210 l. 6400.
„ „ 420 „ 9: 18510^c l. 18310^c.
Band II Seite 176 Zeile 26: haben und l. haben, und.
„ „ 384 „ 8 v. u.: —3600 l. —6200.
„ „ 403 „ 14 v. u.: (S^2, O^7, H^2) 230500^c l. (S^2, O^7, H^2) 298860^c
(S, O^4, H^2) 230500.
„ „ 412 „ 6: ferner (Cy^2, H^2, Aq) 22940^c.
„ „ 489 „ 12 v. u.: ersteres l. letzteres
letzteres l. ersteres.
„ „ 495 „ 20: $(P H_3)$ l. (P, H^3).
„ „ 499 „ 14 v. u.: 47 l. 447.
Band III Seite 37 Zeile 7: 2492 l. 2518.
„ „ 37 „ 4 u. 5 v. u.: 377 und 390 l. 367 und 385.
„ „ 38 „ 7 u. 8: 969 und 1189 l. 972 und 1193.
„ „ 38 „ 5 v. u.: 2544 l. 2584.
„ „ 39 „ 4 und 6: 2307 und 3242 l. 2322 und 3222.
„ „ 55 „ 16: $r = 17983$ l. $r = 1{,}7983$.
„ „ 136 „ 10: 2430 l. 2420.
„ „ 141 „ 16: 2 l. —2.
„ „ 169 „ 5: $H_2 P O_4$ l. $H_3 P O_4$.
„ „ 190 „ 10: $Fl_2 S O_4$ l. $Tl_2 S O_4$.
„ „ 202 „ 9 v. u.: 9320 l. 9340.
„ „ 233 „ 10: $(2 Na^2 O H, C O^2)$ l. $(2 Na O H, C O^2)$.
„ „ 329 „ 3: 175 l. 275.
„ „ 337 „ 7 v. u.: —7600 l. —7610.


17000
16000
15000
14000
13000
12000
11000
10000
9000
8000
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
A

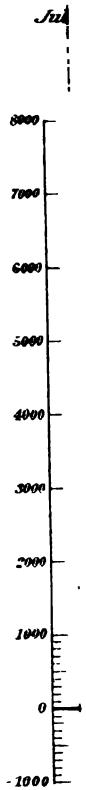
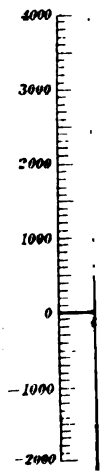


Fig.
8000
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
-1000


4000
3000
2000
1000
0
-1000
-2000

7 1939